Série A, N° 3545
N° d'ordre
4417

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Etienne ROTH

PREMIÈRE THÈSE

Nouvelles déterminations des tensions de vapeur des isotopes du Néon

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 22 mars 1960 devant la Commission d'Examen.

MM. PERRIN — *Président*

BAUER
JACQUINOT
MAGAT — *Examinateurs*

1960

Série A, N° 3545
N° d'ordre
4417

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Etienne ROTH

PREMIÈRE THÈSE

Nouvelles déterminations des tensions de vapeur des isotopes du Néon

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 22 mars 1960 devant la Commission d'Examen.

MM. PERRIN — *Président*

BAUER
JACQUINOT
MAGAT — *Examinateurs*

20/1
/62

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

DOYEN ..... J. PERES

G. JULIA	T	Analyse sup. & Algèbre sup.
DE BROGLIE	T	Théories physique
PRENANT	T	Anatomie et Histol. comparées
PERES	T	Mécan. des Fluides et applications
BARRABE	T	Géol. struct. et Géol. appliquée
J. BOURCART	T	Géogr. physique et Géol. dynamique
PLANTEFOL	T	Botanique
GRASSE	T	Evolution des êtres organisés
PREVOST	T	Chimie organique
BOULIGAND	T	Application de l'analyse à la Géométrie
CHAUDRON	T	Chimie appliquée
WYART	T	Minéralogie
TEISSIER	T	Zoologie
MANGENOT	T	Biol. Végétale
P. AUGER	T	Physique quantique et relativité
MONNIER	T	Physiol. générale
PIVETEAU	T	Paléontologie
ROCARD	T	Physique (E. N. S.)
H. CARTAN	T	Mathématiques (E. N. S.)
LAFFITTE	T	Chimie générale
FAVARD	T	Géométrie supérieure
COULOMB	T	Physique du Globe
Mle COUSIN	T	Biol. animale (S. P. C. N.)
CHRETIEN	T	Chimie minérale
P. DRACH	T	Zoologie
KASTLER	T	Physique (E. N. S.)
EPHRUSSI	T	Génétique
WURMSER	T	Biologie physico-chimique
RIVIERE	T	Géologie (S. P. C. N.)
GAUTHERET	T	Biol. végétale (P. C. B.)
LUCAS	T	Recherches physiques
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire
ARNULF	T	Optique appliquée
M. MORAND	T	Enseignement de Physique
SOLEILLET	T	Physique
FORTIER	T	Mécanique exper. des fluides
DANJON	T	Astronomie
PETIT	T	Biologie maritime
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique
GALLIEN	T	Embryologie
EICHHORN	T	Biologie Végétale (S. P. C. N.)
DE CUGNAC	T	Biologie Végétale (S. P. C. N.)
Mle CAUCHOIS	T	Chimie Physique
THELLIER	T	Physique du Globe
L'HERITIER	T	Génétique
GRIVET	T	Radioélectricité
PONCIN	T	Mécanique Générale
DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres
QUELET	T	Chimie organique
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée
CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire
CUVILLIER	T	Micropaléontologie
JUNG	T	Pétrographie
TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique
WIEMANN	T	Chimie organique et structurale
JACQUINOT	T	Spectroscopie et physique céleste
VASSY	T	Physique de l'Atmosphère
DESTOUCHES	T	Théories physiques
M. PRUVOST	T	Géologie
AMIEL	T	Chimie générale (P. C. B.)
HOCART	T	Minéralogie
J. P. MATHIEU	T	Physique (P. C. B.)
COUTEAUX	T	Biol. Animale (P. C. B.)
MAY	T	Biol. Animale (P. C. B.)
CHOQUET	T	Calcul différentiel et Intégral
FELDMANN	T	Biologie (P. C. B.)
GUINIER	T	Physique des solides
JOST	T	Physiol. comparée
FORTET	T	Calcul des probabilités
SCHWARTZ	T	Calcul différentiel et Intégral
CHOUARD	T	Physiologie Végétale
MALAVARD	T	Aviation
BRELOT	T	Calcul différentiel
NORMANT	T	Chimie organique
BENARD	T	Chimie minérale
BUVAT	T	Botanique (E. N. S.)
DUGUE	T	Statistiques mathém.
GELOSO	T	Chimie (S. P. C. N.)
SOULAIRAC	T	Psychophysiologie
ULRICH	T	Physiologie Végétale
MARECHAL	T	Optique théorique et appliquée
KIRRMANN	T	Théories chimiques

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

CHADEFAUD	T	Botanique
Mle LE BRETON	T	Physiol. générale
SALEM	T	Mathématiques Générales
LELONG	T	Mathématiques Générales
DEVILLERS	T	Anatomie et Histologie comparées
EHRESMANN	T	Topologie algébrique
FRANCON	T	Physique (S. P. C. N.)
GLANGEAUD	T	Géogr. physique et Géol. dynamique
GODEMENT	T	Mathématiques (M. P. C.)
PISOT	T	Calcul des Probabilités
ROCH E.	T	Géologie
SCHATZMANN	T	Astrophysique
TERMIER	T	Paléontologie stratigraphique.
ZAMANSKY	T	Mathématiques Générales
LENNUIER	T	Physique (M. G. P.)
RIZET		Génétique
ROUTHIER	T	Géologie Appliquée
Mme TONNELAT	T	Phys. théor.
DIXMIER	T	Mathématiques (M. P. C.)
SOUCHAY	T	Chimie générale
AIGRAIN	T	Electrotechnique
BRUSSET		Chimie minérale
M. LEVY		Physique théorique
Mme CHAIX		Chimie biologique
Mme HUREL-PY		Biol. Végétale (P. C. B.)
PIAUX		Chimie (P. C. B.)
BRUN	T	Mécanique expérimentale des fluides
LEDERER	T	Chimie des substances organiques naturelles
Mme DUBREIL	T	Mathématiques
Mme LELONG	T	Mathématiques (E. N. S.)
BELLAIR	T	Géologie (S. P. C. N.)
COTTE	T	Physique (M. P. C.)
DUBOIS J. E.	T	Chimie (S. P. C. N.)
LAMOTTE		Zoologie (E. N. S.)
MICHEL André	T	Chimie (S. P. C. N.)
OLMER	T	Energétique Générale
ROUAULT	T	Physique Générale
GAUTHIER	T	Méc. appliquée
BARCHEWITZ	T	Chimie Physique
BROSSEL	T	Physique atomique
BUSER		Biologie animale (P. C. B.)
CAMUS		Biol. Vég. (P. C. B.)
CASTAING		Physique Générale
CURIEN		Minéralogie et cristallographie
MOYSE	T	Physiologie Végétale
PANNETIER		Chimie (S. P. C. N.)
POSSOMPES	T	Biologie Animale (P. C. B.)
PULLMANN		Chimie Théorique
TEILLAC		Physique Nucléaire et Radioactivité
TONNELAT		Biol. physico-chimique
VILLE		Econométrie
WILLEMART		Chimie (P. C. B.)
DODE	T	Chimie
FREYMANN	T	Physique (S. P. C. N.)
GUINOCHET	T	Biol. Vég. (ORSAY)
ROLLET	T	Chimie (P. C. B.)
Mle JOSIEN	T	Chimie (P. C. B.)
CHEVALLEY	T	Géométrie Algébrique et théorie des groupes
ARNOULT	T	Physique (Orsay)
CHAPELLE	T	Physique (P. C. B.)
DELANGE	T	Mathématiques (Orsay)
DENY	T	Mathématiques (Orsay)
GERMAIN P.	T	Mécan. théor. des fluides.
LUCAS G.	T	Géologie
ALLARD		Chimie Physique
BERTHELOT		Phys. Nucl. et Radioactivité
BRICARD		Météorologie et Phys. de l'atmosphère
Mme ALBE-FESSARD		Psycho-Physiol.
FRIEDEL		Physique des Solides
M. JULIA		Etude des Molécules organiques complexes
LENDER		Biol. Animale (S.P.C.N.) Orsay
MAGAT		Physico-chimie des Rayonn.
Mlle QUINTIN	T	Electrochimie
MONOT	T	Chimie du métabolisme
BENOIT	T	Physiologie animale
DE POSSEL	T	Analyse numérique
CHARLOT	T	Chimie analytique
HAISSINSKY	T	Radiochimie
LEMEE	T	Pnysiologie BMPV
GUERIN	T	Chimie MPC

SECRETAIRE GENERAL .... C. MONIER

Il nous est particulièrement agréable de remercier ici :

- le Département de Chimie du Brookhaven National Laboratory, qui, grâce à des fonds de l'Atomic Energy Commission des Etats-Unis, nous a accueilli comme visiting Chemist et a mis à notre disposition des facilités expérimentales incomparables.
- le Dr Jacob Bigeleisen, senior Chemist au Brookhaven National Laboratory, à qui nous devons notre initiation aux techniques des basses températures, qui a attiré notre attention sur le problème traité et qui s'y est de bout en bout vivement et personnellement intéressé.
- les membres du Département de Chimie de Brookhaven, collègues qui ont rendu notre séjour fructueux parce qu'agréable, techniciens qui n'ont épargné aucun effort pour fabriquer notre appareillage dans les plus brefs délais.
- le Commissariat à l'Energie Atomique dont le soutien et celui de l'A.E.C. a permis notre séjour et voyage à Brookhaven.
- M. Edmond Bauer, Professeur Honoraire à la Sorbonne, Conseiller Scientifique au Commissariat à l'Energie Atomique, qui a suivi le développement de nos recherches et nous a fait profiter de ses remarques et de ses conseils.

Nos Amis et collègues du Service des Isotopes Stables et du Département de Physico-Chimie, du Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay, qui ont accepté d'une façon dont nous avons été très profondément touchés, un surcroît de travail parfois important pour nous permettre de nous consacrer à cette recherche et qui nous ont aidé à préparer la publication de notre manuscrit.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

- A Ma Chère Femme -

https://archive.org/details/IA41538122_0030

INTRODUCTION

En 1935, W.H. Keesom et J. Haantjes [1] ont, pour la première fois, mesuré la différence des tensions de vapeur entre des isotopes séparés du néon.

Leurs très belles expériences, succédant à celles ayant permis de séparer ces isotopes par distillation [2], n'avaient pas été reproduites jusqu'à ce jour.

Pourtant, les résultats obtenus soulevaient des problèmes d'interprétation, car les calculs thermodynamiques conduisaient à des différences de tensions de vapeur entre les isotopes purs en discordance notable avec les valeurs expérimentales.

En effet, dans le domaine de la phase solide, les valeurs calculées étaient d'environ 30 % inférieures aux valeurs mesurées ; dans le domaine de la phase liquide, au contraire, elles étaient de quelques pour cent supérieures.

Les résultats expérimentaux ne semblaient pas non plus être en accord avec une théorie préliminaire de J. Bigeleisen (*).

En entreprenant ce travail, nous avions pour but d'essayer de réduire les écarts constatés entre résultats théoriques et expérimentaux. Un premier essai d'application des calculs de De Boer [3] sur les propriétés des gaz permanents condensés et l'extension quantique de la loi des états correspondants n'ayant pas paru ouvrir de voie nouvelle, nous avons pensé utile de reprendre le travail expérimental.

Nous pensions, en effet, pouvoir de toutes façons étendre le domaine de températures déjà exploré, ce qui devait faciliter la comparaison avec la théorie.

D'autre part, disposant grâce au Dr Bigeleisen, d'isotopes du néon beaucoup mieux séparés (**) que ceux utilisés par nos prédécesseurs, nous pouvions espérer que nos mesures, rapportées aux isotopes purs, souffriraient moins des écarts possibles à la loi de Raoult, qu'il est nécessaire d'utiliser pour cette extrapolation.

Enfin, les méthodes actuelles de déterminations des teneurs isotopiques des matériaux de départ et de leur taux d'impureté étant très différentes de celles disponibles lors du précédent travail, les erreurs systématiques, dans nos mesures, devaient être différentes par nature, et, pensions nous, inférieures.

Nous avons donc entrepris des séries d'expériences à l'aide d'un appareillage spécialement construit par nous, en vue de redéterminer la différence des tensions de vapeur des isotopes séparés du néon.

Dans la première partie de notre travail, nous rappelerons les idées générales sur les tensions de vapeur des isotopes et nous exposerons une nouvelle théorie publiée pendant que nos expériences étaient en cours, par T.F. Johns [4] pour interpréter les mesures précédentes. Dans la deuxième partie, nous décrirons de façon détaillée l'appareil que nous avons construit et nous analyserons les méthodes utilisées pour que la précision des mesures soit aussi grande que possible. Dans le troisième chapitre, nous donnerons les résultats expérimentaux et nous les comparerons, dans la quatrième partie, aux résultats antérieurs d'une part, aux résultats de calcul d'autre part.

Presqu'en même temps que nous, de nombreux chercheurs ont repris l'étude des variations de tension de vapeur dues aux substitutions isotopiques qui était quelque peu délaissée au cours des dernières années.

(*) J. Bigeleisen, Communication privée.

(**) Préparés par le Dr G.R. Grove du Moundt Laboratory de la Monsanto Chemical Co.

On peut espérer que ces recherches, conduites en général avec un grand soin expérimental, contribueront à une meilleure connaissance de la structure des phases condensées [5] à [10].

CHAPITRE I

CALCUL DES DIFFÉRENCES DE TENSIONS DE VAPEUR ENTRE LES ISOTOPES

Les différences des tensions de vapeur des isotopes n'ont été calculées jusqu'à ce jour que pour les vapeurs de solides - les seules dont il sera question dans ce chapitre. Les premières tentatives ont été effectuées par F.A. Lindeman dès 1919 [11].

Bien que les hypothèses dont il partait n'aient pas toujours été confirmées, il est intéressant d'examiner sa théorie qui, dans beaucoup de cas, donne des résultats en assez bon accord avec l'expérience. Nous en donnerons aussi la forme sous laquelle Keesom l'a appliquée.

On sait que l'équation de Clapeyron

$$\frac{(\partial P)}{(\partial T)_V} = \frac{(\partial S)}{(\partial V)_T} \qquad (I,1)$$

peut s'intégrer sous la forme (*) :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L_T}{T} \times \frac{1}{\Delta V} = \frac{L_T P}{R T^2} \qquad (I,2)$$

moyennant les deux hypothèses suivantes :

a) Le volume de la phase condensée est négligeable par rapport au volume de la phase vapeur, donc ΔV = volume de la vapeur ;

b) On peut appliquer à la vapeur la loi des gaz parfaits : PV = RT, en écrivant (**) :

$$L_T = L_o + \int_o^T (C_{p\,vap} - C_{p\,cond})\, dT \qquad (I,3)$$

Il vient :

$$\text{Ln } P = -\frac{L_o}{RT} + \int_o^T \frac{dT}{RT^2} \int_o^T (C_{p\,vap} - C_{p\,cond})\, dT + \text{constante} \qquad (I,4)$$

Nous allons développer (I,4) dans le cas où la vapeur est formée de molécules monoatomiques, et où la phase condensée est un solide de Debye. Nous pouvons écrire :

$$C_{p\,vap} = \frac{5}{2} R \qquad (I,5)$$

$$C_{p\,cond} = C_{v\,cond} + \frac{\alpha^2 V T}{\beta} \quad (***) \qquad (I,6)$$

(*) Si L_T est la chaleur latente de vaporisation à la température T.

(**) $C_{p\,vap}$ désignant la chaleur spécifique à pression constante de la vapeur ;
$C_{p\,cond}$ désignant la chaleur spécifique à pression constante de la phase condensée.

(***) $C_{v\,cond}$ est la chaleur spécifique à volume constant de la phase condensée ;
V est le volume de la phase condensée.

Dans (I,6) :

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

$$\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P_T}\right)$$

$$\mathrm{Lnp} = -\frac{L_o}{RT} + \frac{5}{2} \mathrm{Ln}\, T - \int_o^T \frac{dT}{RT^2} \int_o^T C_{v\,cond}\, dT - \frac{\alpha^2 VT}{2R\beta} + \text{constante}$$

Nous rappelons (annexe A) le calcul de la constante d'intégration, soit jp (*)

$$jp = \frac{3}{2} \mathrm{Ln}\, M + \left[\frac{5}{2} \mathrm{Ln}\, k + \frac{3}{2} \mathrm{Ln}\, 2\pi - 3 \mathrm{Log}\, R - \frac{3}{2} \mathrm{Ln}\, N_o - \mathrm{Ln}\, C \right]$$

$$= \frac{3}{2} \mathrm{Ln}\, M + B$$

$$\mathrm{Ln}\, P = -\frac{L_o}{RT} + \frac{5}{2} \mathrm{Ln}\, T - \frac{\alpha^2 VT}{2R\beta} - \int_o^T \frac{dT}{RT^2} \int_o^T C_{v\,cond}\, dT + \frac{3}{2} \mathrm{Ln}\, M + B \qquad (I,8)$$

Lindeman et Keesom admettent tous deux :

1/ que la chaleur de vaporisation au zéro absolu ne diffère, pour deux isotopes donnés, que par la valeur de l'énergie cinétique de zéro E du solide, soit :

$$L_{o1} - L_{o2} = -(E_{o1} - E_{o2}) \qquad (I,9)$$

2/ que les valeurs de α, V (volume moléculaire) β ne varient pas de façon appréciable d'un solide isotopique à l'autre. Comme, pour un solide de Debye l'énergie cinétique de zéro peut s'écrire :

$$E_o = \frac{9}{8} R \vartheta \qquad (I,10)$$

où ϑ est la température de Debye et varie de façon inversement proportionnelle à la masse moléculaire (voir annexe B) ; les deux auteurs en déduisent que le rapport des tensions de vapeur de deux solides isotopiques est donné par (**) :

$$\mathrm{Ln}\frac{P_1}{P_2} = +\frac{9}{8}(\mu_1 - \mu_2) + \frac{3}{2} \mathrm{Ln}\,(M_1/M_2) - \int_o^T \frac{dT}{RT^2} \int_o^T C_{v\,cond}\, dT + \int_o^T \frac{dT}{RT^2} \int_o^T C_{v_2\,cond}\, dT$$

fomule où l'on a posé :

$$\mu = \frac{\vartheta}{T}$$

On retrouvera les formules d'approximation de Lindemann en écrivant, avec la notation ci-dessus :

$$C_v = \frac{d}{dT} \frac{9RT}{\mu^3} \int_o^\mu \frac{x^3\, dx}{e^x - 1} \qquad (I,12)$$

d'où :

$$\int_o^T \frac{dT}{RT^2} \int_o^T C_{v\,cond}\, dT = \int_\mu^\infty \frac{d\mu}{\mu^4} \int_o^\mu \frac{x^3\, dx}{e^x - 1} \qquad (I,13)$$

(*) k est la constante de Boltzmann
R est la constante des gaz parfaits
N_o le nombre d'Avogadro
C la valeur, dans le système cohérent d'unités choisi, de la pression de l'état standard (voir annexe I)
M est la masse moléculaire de la vapeur.

(**) On affectera dans la suite les indices 1 et 2 aux grandeurs concernant respectivement les deux espèces isotopiques.

en admettant en première approximation que :

$$\int_0^{\mu_1} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \int_0^{\mu_2} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \qquad (I,14)$$

Lindemann écrit :

$$\mathrm{Ln}\frac{P_1}{P_2} = + \frac{9}{8}(\mu_1 - \mu_2) + \frac{3}{2}\mathrm{Ln}\left(\frac{M_1}{M_2}\right) - \int_{\mu_2}^{\mu_1} \frac{d\mu}{\mu^4} \int_0^{\frac{\mu_1 + \mu_2}{2}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \qquad (I,15)$$

et distingue deux cas :

1/ <u>μ petit</u> - on peut développer $\frac{x^3}{e^x - 1}$ en série et intégrer.

Tous calculs faits, il vient, en tenant compte de la relation :

$$\mathrm{Ln}\frac{\mu_1}{\mu_2} = \frac{1}{2}\mathrm{Ln}\frac{M_2}{M_1} \qquad (I,16)$$

$$\mathrm{Ln}\frac{P_1}{P_2} = \frac{3}{40}(\mu_1^2 - \mu_2^2) + \ldots. \text{ termes plus petits} \qquad (I,17)$$

Cette relation est donc valable lorsque T est grand par rapport à ϑ.

On remarquera que dans ce cas $\mathrm{Ln}\frac{P_1}{P_2}$ est une fonction linéaire de $1/T^2$.

2/ <u>μ grand</u> - c'est-à-dire lorsque la température absolue est faible par rapport à ϑ ; les intégrales s'annulent en première approximation et il vient :

$$\mathrm{Ln}\frac{P_1}{P_2} = \frac{3}{2}\mathrm{Ln}\frac{M_1}{M_2} + \frac{9}{8}(\mu_1 - \mu_2) \qquad (I,18)$$

On peut remarquer qu'à haute température, $\frac{\vartheta}{T}$ petit, la formule (I,17) montre que le corps de plus faible masse moléculaire aurait toujours la plus grande tension de vapeur.

A faible température, les deux termes du 2ème membre de (I,18) ont des influences opposées.

En tout état de cause, les formules écrites ici ne seraient pas valables pour des molécules polyatomiques pour lesquelles le terme $C_{p\,vap}$ comprend en plus du terme $\frac{5}{2}R$ un terme $C_{p\,vap}$ interne dont la variation avec la température peut être notable et renverser la grandeur relative de P_1 et P_2. L'étude de ce problème plus général, qui fait l'objet de quelques publications [6] [9] ne sera pas abordée.

Dans le cas des isotopes du Néon, les mesures ont été faites, entre 15°K et 25°K environ, pour l'état solide, ϑ étant voisin de 60, $\mu = \frac{\vartheta}{T}$ varie entre 4 et 3, donc aucune des deux approximations précédentes n'est possible. Mais comme :

$$\int_0^T \frac{dT}{RT^2} \int_0^T C_{v\,cond}\, dT = -\frac{F}{RT} \qquad (I,19)$$

et que les valeurs de $\frac{F}{T}$ en fonction de $\frac{\vartheta}{T}$ sont maintenant données par les tables de constantes [12], on utilisera la formule proposée par Keesom :

$$\mathrm{Ln}\frac{P_1}{P_2} = \frac{9}{8}(\mu_1 - \mu_2) + \frac{3}{2}\mathrm{Ln}\frac{M_1}{M_2} + \frac{1}{R}\left[\frac{F_1 - F_2}{T}\right] \qquad (I,20)$$

pour calculer le rapport des tensions de vapeur des isotopes du Néon.

Johns [4] diffère de Keesom dans son calcul en ce que, adoptant la méthode de Henkel [13] pour le calcul des fonctions de partition, il évalue les énergies libres, et peut :

- Calculer la différence des énergies totales de zéro des isotopes car il n'est pas limité par l'assimilation de la différence des chaleurs latentes au zéro absolu à la différence des énergies cinétiques de zéro.

- Tenir compte de l'anharmonicité des vibrations, bien que le calcul repose sur un modèle d'Einstein du cristal.

C'est surtout à ce deuxième facteur que Johns attribue le fait que la concordance entre les résultats de son calcul et les résultats expérimentaux de Keesom, est meilleure que celle obtenue au moyen des calculs précédents.

Henkel procède de la façon suivante : dans un réseau cubique à faces centrées, chaque atome se meut dans le champ de potentiel de tous les centres. Ce potentiel est supposé avoir la forme d'un potentiel de Lennard Jones, soit :

$$\phi(r) = \frac{A}{r^n} - \frac{B}{r^6} \qquad (I,32)$$

Si on déplace un atome de sa position d'équilibre dans le réseau, l'énergie potentielle due au terme A/r^n qu'il aura après ce déplacement est, si a est la maille du réseau (voir remarque (*)) :

$$\begin{aligned} P = -\frac{P_o}{2} &+ \sum_{ijk=-\infty}^{+\infty}{}' \frac{A}{[(ia-x)^2 + (ja-y)^2 + (ka-z)^2]^{n/2}} \\ &+ \sum_{ijk=-\infty}^{+\infty} \frac{A}{[(ia-x)^2 + (ja+\frac{a}{2}-y)^2 + (ka+\frac{a}{2}-z)^2]^{n/2}} \\ &+ \sum_{ijk=-\infty}^{+\infty} \frac{A}{[(ia+\frac{a}{2}-x)^2 + (ja-y)^2 + (ka+\frac{a}{2}-z)^2]^{n/2}} \\ &+ \sum_{ijk=-\infty}^{+\infty} \frac{A}{[(ia+\frac{a}{2}-x)^2 + (ja+\frac{a}{2}-y)^2 + (ka-z)^2]^{n/2}} \quad (**) \end{aligned} \qquad (I,21)$$

Henkel a montré dans sa thèse [14] que l'on peut développer P en séries sous la forme suivante :

$$P = \frac{P_o}{2} + P_2 (x^2 + y^2 + z^2) + P_4 (x^4 + y^4 + z^4) \qquad (I,22)$$

En en posant :

$$D_L = \sum_{ijk=-\infty}^{+\infty}{}' \frac{1}{(i^2+j^2+k^2)^L} + 3 \sum_{ijk=-\infty}^{+\infty} \frac{1}{[(i^2 + (j+\frac{1}{2})^2 + (k+\frac{1}{2})^2]^L}$$

Il vient :

(*) Désignons par S_1, S_2, S_3, S_4 les quatre termes comportant des sommations au deuxième membre de l'équation précédente (I,21) la perturbation de l'énergie potentielle lorsque l'atome passe de la position 0,0,0 à la position xyz est :

$$(S_1 + S_2 + S_3 + S_4)_{xyz} - (S_1 + S_2 + S_3 + S_4)_{000}$$

Mais l'énergie potentielle initiale doit être prise égale à $\frac{(S_1 + S_2 + S_3 + S_4)_{000}}{2}$ autrement en faisant la somme des énergies non perturbées pour l'ensemble des atomes du cristal, on les compterait deux fois chacun.

D'où la relation (I,21) lorsqu'on pose :

$$P_0 = (S_1 + S_2 + S_3 + S_4)_{000}$$

(**) Le Σ' indique que les termes en i = 0, j = 0, k = 0 ne doivent pas être inclus. Les i, j, k sont des nombres entiers.

$$P_o = \frac{A}{a^n} D_{n/2}$$

$$P_2 = \frac{(n-1)^n A}{6\, a^{n+2}} D_{\left(\frac{n}{2}+1\right)}$$

$$P_4 = \frac{(n-1)\, n\,(n+1)\,(n+2)\, A}{72\, a^{n+4}} D_{\left(\frac{n}{2}+2\right)}$$

On peut donc calculer les niveaux d'énergie ε_j en utilisant l'équation de Schrödinger :

$$\left[-\frac{h^2}{2M} \nabla^2 + P_2 \,(x^2 + y^2 + z^2) + P_4 \,(x^4 + y^4 + z^4) \right] \Psi = E \Psi \qquad (I,24)$$

et la relation :

$$\varepsilon_j = \frac{P_o}{2} + E_j$$

où les Ej représentent toutes les valeurs propres appartenant aux fonctions propres satisfaisant à (I,24). Si comme Henkel on traite le potentiel P_4 comme un potentiel perturbateur, les ε j qui dépendent en fait de 3 nombres quantiques seront :

$$\varepsilon_{xmn} = \frac{P_o}{2} + h \left(\frac{2 P_2}{M}\right)^{1/2} (x + m + n + \frac{3}{2}) + \frac{3}{4} \frac{h_2}{M} \frac{P_4}{P_2} (x^2 + m^2 + n^2 + x + m + n + \frac{3}{2}) \qquad (I,26)$$

La connaissance des ε j correspondants permet de calculer la fonction de partition par atome :

$$f = \Sigma \exp(-\varepsilon_j / kT)$$

écrite en supposant tous les poids statistiques égaux à l'unité (comme pour le résonateur anharmonique classique) :

Tous calculs faits, il vient :

$$f = \exp(-P_o/2kT) \,.\, \exp\left(-\frac{3}{2} W/kT\right) \left\{ \sum_{n=o}^{+\infty} \exp\left[-\frac{1}{kT} (n W + n^2 Y) \right] \right\}^2 \qquad (I,28)$$

avec :

$$W = h\,(2 P_2/M)^{1/2} + Y$$

$$Y = 3 h^2 P_4 / 4 M P_2 \qquad (I,29)$$

On voit nettement apparaître l'influence du terme P_4 du potentiel qui correspond à l'anharmonicité des vibrations et intervient uniquement par le terme Y dans les formules précédentes.

L'énergie libre est obtenue, connaissant f, par la relation classique :

$$F' = -kT \,\mathrm{Ln} f \,(*) \qquad (I,30)$$

Et Johns écrit :

$$\mathrm{Ln}\frac{P_1}{P_2} = \frac{3}{2} \mathrm{Ln}\frac{M_1}{M_2} + \frac{F'_1 - F'_2}{kT} \qquad (I,31)$$

Cette formule, comme (I,20) suppose que les vapeurs des cristaux isotopiques sont assimilables à des gaz parfaits - ou que les déviations par rapport à cette loi sont les mêmes pour les deux isotopes. De même les volumes des phases condensées sont négligées par rapport aux volumes des vapeurs.

Il est bon de remarquer, dès maintenant, c'est-à-dire avant d'examiner les résultats dans le cas

---

(*) F' contient l'énergie de zéro, à la différence de F.

des tensions de vapeur du Néon, que Henkel a calculé les constantes élastiques des cristaux d'argon en partant des relations précédentes pour l'évaluation de la fonction de partition. L'accord avec l'expérience est très bon. Ainsi, à 60°K, la vitesse du son dans l'argon solide calculée par Henkel est de $1,61 \times 10^5$ cm/sec., la valeur expérimentale étant $1,60 \times 10^5$ cm/sec.

Johns a effectué les calculs à une série de températures différentes et, à chaque température, pour toute une gamme de valeurs de la maille du réseau. L'état d'équilibre à chaque température correspond à $\frac{dF}{da} = 0$.

Ainsi le calcul tient compte de la variation du paramètre a du réseau cristallin avec la masse atomique et avec la température, et permet d'évaluer les différences de chaleur de vaporisation au zéro absolu en se passant de l'approximation (I, 9).

Johns constate qu'une compensation à peu près exacte s'établit entre l'influence de l'effet de volume sur l'énergie potentielle et celle de l'effet de volume sur la différence des énergies au zéro absolu. Mais ce n'est pas le moindre intérêt de sa méthode que de pouvoir évaluer séparément ces deux facteurs dont le résultat global s'annule pour notre problème. En effet, les volumes atomiques des isotopes pourraient être accessibles directement au moyen d'autres expériences. Quant à l'énergie cinétique de zéro trouvée, elle conduit à une valeur de la température de Debye de 67°K pour le Néon normal, supérieure par conséquent à celle généralement admise : 63°K.

Les travaux récents de Bernadès sur les gaz rares à l'état solide [15] sont menés suivant une technique voisine quant au calcul de mécanique quantique que nous ne détaillerons donc pas. Nous dirons seulement qu'au lieu d'introduire comme Henkel un potentiel perturbateur et de rechercher le minimum de f en fonction de a comme Johns, Bernadès procède directement à un calcul de variation. Mais il part aussi de valeurs un peu différentes des paramètres du potentiel (I, 32) et il aboutit à une température de Debye du néon ordinaire de 73°K.

Bernadès fait remarquer que les valeurs expérimentales admises antérieurement proviennent de déterminations effectuées sur le néon à des températures de l'ordre de 60°K et que de nouvelles valeurs déduites d'expériences de diffraction de neutrons s'accordent bien avec les siennes [16].

A l'appui de ses calculs, il cite aussi la concordance entre la distance entre atomes voisins du Néon solide, calculée par lui, soit 3,13 Å et celle donnée par Henshaw [16]. Notons que ces deux valeurs s'éloignent un peu, à la fois de celles calculées par Johns, 3,21 Å et de la valeur expérimentale antérieure 3,20 Å.

Nous verrons, après avoir donné nos résultats expérimentaux, que la valeur de Θ donnée par Bernadès permet de les retrouver aisément à l'aide de la formule (I, 20) ; nous essayerons de l'expliquer et d'interpréter les divergences entre les valeurs théoriques et expérimentales précédemment données par la littérature.

CHAPITRE II

DISPOSITIONS EXPÉRIMENTALES

I - CONSIDERATIONS GENERALES

A - PRINCIPE DES MESURES.

1/ Il y a plusieurs méthodes de mesure des tensions de vapeur relatives de deux substances. On peut :

- soit analyser, pour un mélange, la phase vapeur et la phase condensée en équilibre,
- soit déterminer séparément les tensions de vapeur des corps étudiés,
- soit, enfin, connaissant la tension de vapeur de l'un des corps, en mesurer la différence avec celle de l'autre.

La première méthode suppose que la loi de Raoult est valide, inconvénient qui ne se retrouve dans les deux autres que si l'on ne dispose pas de corps purs. De plus, elle est difficile à appliquer. En effet, on peut connaître la composition moyenne des phases condensées sans analyse séparée si l'on sait les proportions du mélange initial ; il suffit pour cela qu'elles contiennent la majeure partie des substances en présence (••). Mais, ayant prélevé un échantillon de vapeur, il est délicat d'affirmer que sa composition soit représentative de l'équilibre, car il est difficile d'homogénéiser des gaz, surtout à travers les tubes de faible diamètre que l'on doit employer dans les appareillages de basses températures (cf plus bas).

Bien qu'il soit plus simple de mesurer des rapports de composition isotopique (•••) que des pressions, cette incertitude fondamentale, qu'on ne peut lever expérimentalement qu'au moyen de dispositifs compliqués lorsque l'on désire explorer une gamme étendue de pression, nous a fait choisir la troisième méthode, la plus précise. Elle est adoptée dans la plupart des travaux récents [17][18] car elle ne double pas les erreurs de mesure comme la seconde.

2/ Nous voulions étendre le domaine déjà exploré par Keesom : de 18,6°K à 27,2°K en température, soit pour la tension de vapeur du néon ordinaire de 8 mm à 816 mm de mercure. Il semblait possible de mesurer les différences de pression de vapeur des isotopes séparés, entre des pressions totales du néon comprises entre 1 ou 2 mm de mercure et plusieurs atmosphères.

Il aurait été intéressant d'atteindre le point critique du néon ordinaire situé à 44°K et 26 atmosphères. Ni les possibilités de construction d'appareillage, ni les quantités d'échantillons disponibles ne le permettaient. Il fallait donc pouvoir obtenir des températures comprises entre 15°K et 40°K avec une stabilité aussi bonne que possible. En effet, au voisinage de 20°K, la variation de tension de vapeur du néon ordinaire avec la température est de l'ordre de quelques cm de Hg par °K. Elle est du même ordre de grandeur que la pression totale. La différence de tension de vapeur entre isotopes séparés ^{20}Ne et ^{22}Ne est de plusieurs pour cent de la pression totale. Si on désire la mesurer avec une précision de l'ordre de un pour cent, on voit que la constance désirable de la température, au cours d'une mesure, est de l'ordre de 10^{-4}°K.

3/ Une précision de mesure, de la température absolue, supérieure à un ou deux centièmes de degré absolu, n'est pas facilement réalisable dans le domaine précédent. Nous avons choisi d'utiliser un ther-

---

(•) "J'insisterai particulièrement sur les appareils relatifs à la Chimie Moderne parce qu'ils sont encore peu connus, même de ceux qui font une étude particulière de cette science" [54].

(••) Voir chapitre III.

(•••) Seuls nécessaires ici - La fin du chapitre III permet d'apprécier la difficulté des mesures de compositions absolues.

momètre à tension de vapeur de néon ordinaire qui devait permettre de l'atteindre, et d'en rendre possible un repérage relatif beaucoup plus précis.

En effet, la courbe de tension de vapeur du néon est assez bien connue (fig. 1 références [23] [24]). La pente de sa tangente en tout point permet d'espérer mesurer les pressions à mieux que 1/100 de $\frac{dp}{dt}$ près, dans une grande partie de l'intervalle de pression étudié. Ceci permet de lire les températures sur la courbe, avec une précision supérieure à la certitude sur la valeur absolue des abscisses [23].

L'utilisation du thermomètre à tension de vapeur du néon est encore intéressante parce que, réciproquement, la valeur de la pente de la courbe (1) rend souhaitable la mesure simultanée de la pression totale de l'un des isotopes du néon - ou au moins d'un mélange des isotopes - et de la différence des ten-

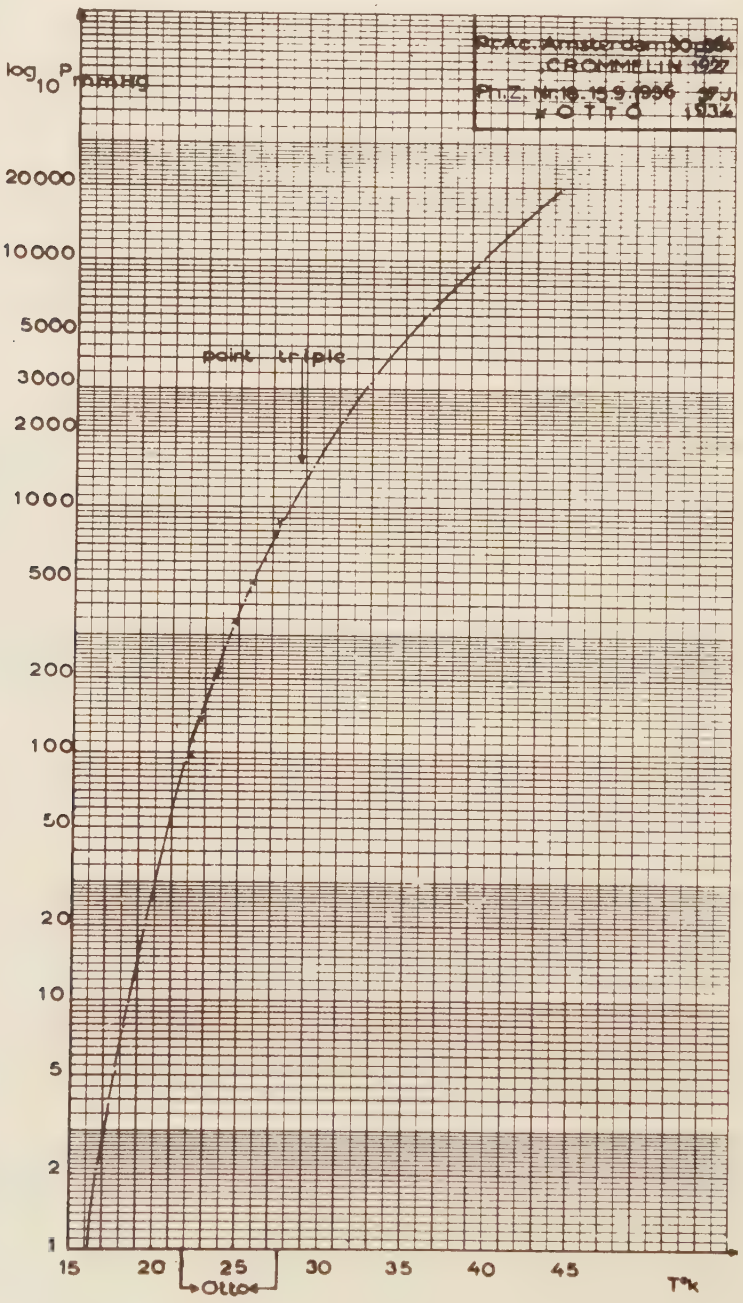

Figure 1 - Courbe de tension de vapeur du néon ordinaire.

sions de vapeur des échantillons séparés. En effet, si nous avions utilisé un thermomètre à résistance de platine, à l'exclusion de mesure de tension de vapeur totale, comme nous n'aurions pas pu obtenir avec les moyens d'étalonnage à notre disposition, une meilleure évaluation de la température absolue que dans le cas précédent, nous aurions été limités en précision dans la connaissance de la pression totale du néon, par l'utilisation de la courbe (1).

B - DISPOSITIONS GENERALES.

1/ Nous savions ne pas pouvoir obtenir plus de 600 à 700 cm^3 (TPN) de chacun des isotopes séparés du néon. Le néon 22 ne pouvait pas être isotopiquement pur. Il fallait donc concevoir un appareillage de volume utile aussi réduit que possible :

a) afin de pouvoir travailler aux pressions élevées sans que les échantillons soient totalement vaporisés,

b) afin que la fraction de l'échantillon du néon 22 en phase gazeuse soit aussi faible que possible, pour que le titre isotopique de la phase condensée ne soit pas modifié par le phénomène de distillation Rayleigh.

Il fallait se servir d'hydrogène liquide, facilement disponible, comme fluide de refroidissement, l'emploi du néon lui-même, solution utilisée à Leyde paraissant trop onéreux ou difficile à cause des servitudes de récupération.

2/ L'appareillage de mesure consisterait, jusqu'à la pression atmosphérique, en manomètres à huile ou à mercure, lus au cathétomètre ; au-delà, en manomètres à enveloppes entièrement métalliques. Le risque de perdre les échantillons par rupture d'un tube de verre ne pouvait être couru. Les températures autres que celle des échantillons pourraient être repérées par des thermocouples.

3/ La liste complète des fonctions à assurer par l'appareillage à construire était :

a) condensation des échantillons dans une enceinte de mesure convenable et résistant aux pressions à mesurer.

b) remplissage de cette enceinte à partir des réservoirs de stockage. Permettre tous les transferts d'échantillon à travers des canalisations rigoureusement évacuées,

c) régulation de la température du bain réfrigérant,

d) transfert du fluide réfrigérant,

e) contrôle et régulation de la température des différentes parties de l'appareillage de mesure.

f) mesure des pressions (températures) atteintes et des différences de tension de vapeur entre échantillons.

Ces différentes fonctions sont assurées par des parties distinctes de l'appareillage que nous décrivons de la façon suivante :

A - L'appareil de manipulation des échantillons qui assure les fonctions a) et b), et qui comprend, en particulier, le "calorimètre" et les circuits auxiliaires de vide.

B - L'appareillage de régulation de la température et les dispositifs de transfert du fluide réfrigérant (fonctions c) et d)).

C - L'appareillage électrique (fonction e).

D - Les manomètres et les thermocouples (fonction f).

La figure 2 et la photographie 3 donnent le schéma et une vue d'ensemble de l'appareil, à l'exception de la partie électrique visible sur la photographie 15.

II - REALISATIONS DES PARTIES

A - APPAREIL DE MANIPULATION DES ECHANTILLONS.

1/ Disposition générale - Nous avons étudié d'abord la construction de l'enceinte où se trouvent les échantillons dont on mesure la tension de vapeur et la régulation de sa température.

Après examen des possibilités de réalisation, nous nous sommes arrêtés à la fabrication d'un appareil dérivant des calorimètres de Giauque, et modifié pour servir aux mesures de tension de vapeur, bien que les appareils du type de ceux de l'Ecole de Leyde puissent être également utilisés [19].

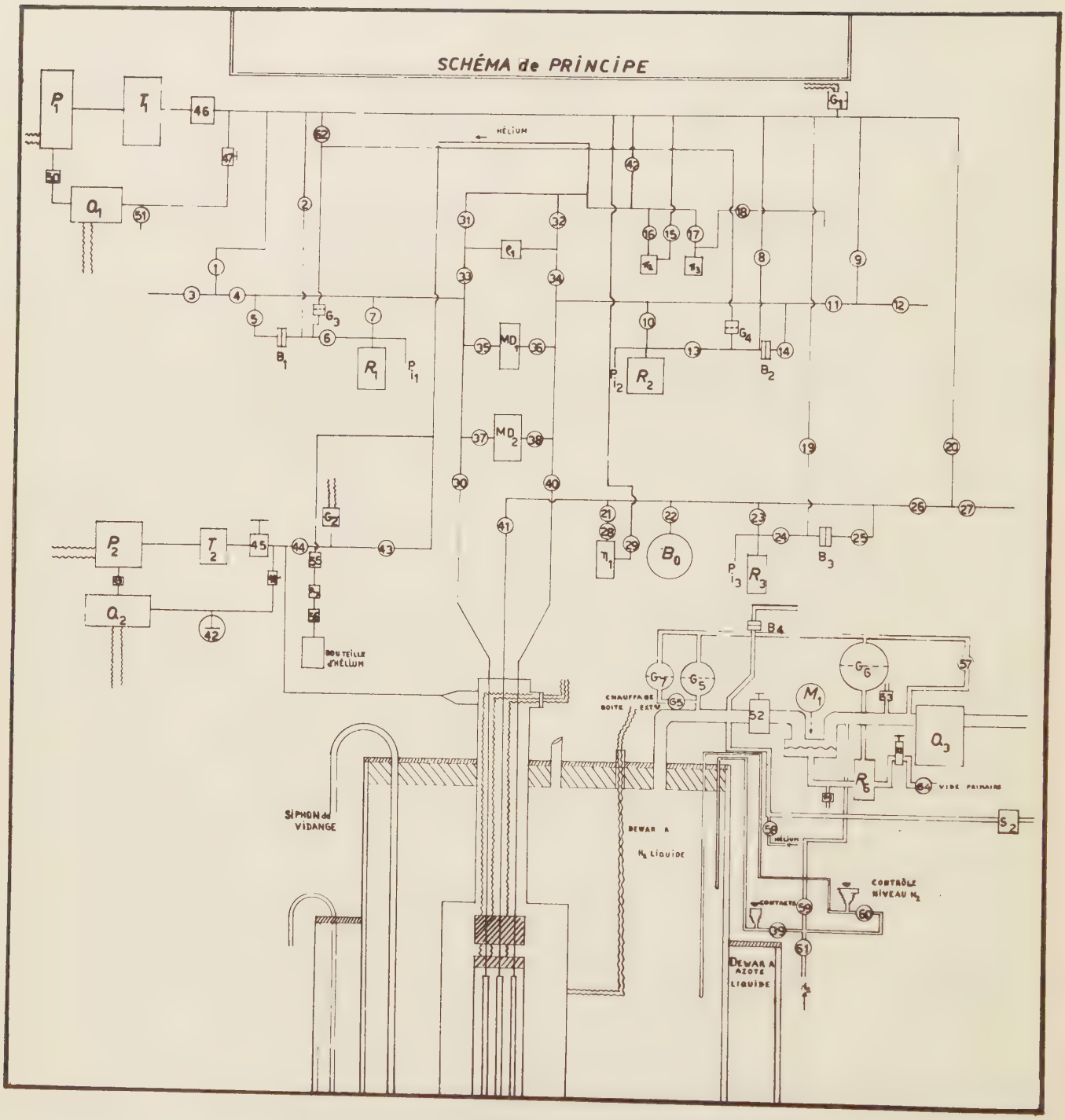
SCHÉMA de PRINCIPE
HÉLIUM
BOUTEILLE d'HÉLIUM
SIPHON de VIDANGE
CHAUFFAGE BOITE EXTÉ
DEWAR A H_2 LIQUIDE
DEWAR A AZOTE LIQUIDE
CONTRÔLE NIVEAU H_2
CONTACTS
VIDE PRIMAIRE
HÉLIUM

FIGURE 2 - SCHEMA DE PRINCIPE

L'appareil est entièrement métallique ; les manomètres à niveau de mercure ou à huile, utilisés jusqu'à des pressions un peu supérieures à la pression atmosphérique, sont les seules parties en verre. Les joints ou robinets graissés pouvant soit céder à la pression, soit adsorber des quantités appréciables de néon ou d'impuretés sont rigoureusement exclus.

Les parties en verre sont raccordées aux parties métalliques par des joints métal-verre, brasés à l'argent. Les tuyaux de la ligne à gaz sont en acier inoxydable, préférable au cuivre pour sa meilleure tenue à la pression, aux vapeurs de mercure, et pour sa moindre rétention de gaz absorbés.

Le tube d'acier utilisé a 1/4 pouce (6 mm) de diamètre extérieur, se raccordant ainsi directement au corps des vannes. Il a 2 mm de diamètre intérieur lorsqu'il doit contenir du gaz sous pression supérieure à 1 atmosphère-4 mm dans les autres cas. Les robinets employés sont des vannes Hoke (*), à joints de téflon ou de polyéthylène et à des soufflets métalliques dont la pression d'utilisation est un peu supérieure à 10 atmosphères.

Il y a deux systèmes de pompage indépendants pour faire le vide dans la ligne de manipulation de gaz et dans l'enceinte thermostatique (**).

Chaque système consiste en une pompe à vapeur d'huile de capacité de pompage de 20 litres et une pompe à palette. Les pompes à huile sont refroidies par un système d'ailettes sur lequel soufflent de petits ventilateurs ; elles sont reliées à deux pièces en acier inoxydable mince qui peuvent être plongés dans des dewars de capacité 6 litres environ qu'il suffit de recharger d'azote liquide deux fois en 24 heures.

Au-delà de ces pièges, les canalisations de vide sont en cuivre et les brasures à l'argent.

Une canalisation auxiliaire et les robinets nécessaires permettent de court-circuiter et d'isoler les pompes à vapeur d'huile, soit pour effectuer un pompage "primaire" des canalisations, soit pour faire les rentrées d'air dans les pompes à palettes.

Les robinets utilisés sur les circuits de vide sont des vannes à membrane Veeco de diamètre convenable. On mesure le vide obtenu avec deux jauges reliées aux canalisations à évacuer par des tuyaux disposés de façon que les indications de pression soient représentatives. Elles sont soudées à l'étain aux canalisations (***).

Un réservoir contenant initialement environ 1 litre d'hélium sous 100 kg de pression permet l'introduction dans l'enceinte thermostatique du gaz servant aux transferts de chaleur. Les espaces compris entre les robinets d'arrêt servent de volumes doseurs. La pression peut y être mesurée.

La même bouteille d'hélium permet d'introduire un gaz d'un côté quelconque de l'un des manomètres différentiels pour les étalonner grâce à une liaison entre les deux lignes de pompage (****).

Cette bouteille, fixée sur le panneau, est isolée avec soin pour éviter toute diffusion d'hélium vers les échantillons (*****).

La disposition de robinets adoptée autour des réservoirs à échantillons sert à se prémunir contre une fausse manoeuvre qui aurait conduit, par l'ouverture d'un seul robinet, par exemple, à pomper un échantillon précieux, à limiter le nombre total de robinets utilisés par chacun introduit des dangers de fuite, à éviter qu'une fuite transversale, à travers le siège d'une vanne ne conduise, une fois l'installation en état de marche, à une perte d'échantillons.

(*) American Instrument Cie Inc. Englewood New-Jersey.

(**) Un seul système aurait suffi - car, après le début des mesures, il n'y a plus, en principe, à pomper dans la ligne d'échantillons. Mais deux systèmes facilitent le démarrage et diminuent le risque d'évacuer par erreur les échantillons d'isotopes séparés.

(***) Pour éviter de les chauffer.

(****) Cette liaison entre les deux lignes fut à l'origine d'un accident dû a une erreur de manipulation. Un excédent de pression sur un manomètre différentiel à mercure, dont les robinets d'isolement étaient ouverts, projeta du mercure dans les canalisations de gaz nécessitant leur démontage, nettoyage et le changement des soufflets des vannes Hooke.

(*****) L'isolement de cette bouteille est assuré par son robinet d'arrêt propre, un robinet d'arrêt fixé à la ligne, un robinet à aiguille permettant une détente graduelle du gaz enfermé sous haute pression dans l'espace doseur, des vannes Hooke ordinaires.

NOMENCLATURE DU SCHEMA DE PRINCIPE - Fig. 2 -

B_0 - Manomètre Bourdon
B_1 - Disque de sécurité à éclatement
B_2 - Disque de sécurité à éclatement
B_3 - Disque de sécurité à éclatement
B_4 - Disque de sécurité à éclatement

G_1 - Jauge à vide Philips
G_2 - Jauge à vide Philips
G_3 - Manomètre différentiel Wallace Tiernan
G_4 - Manomètre différentiel Wallace Tiernan
G_5 - Manomètre différentiel Wallace Tiernan
G_6 - Manomètre différentiel Wallace Tiernan
G_7 - Manomètre différentiel Wallace Tiernan

M_1 - Vanne manostatique
MD_1 - Manomètre différentiel à huile
MD_2 - Manomètre différentiel à membrane

P_1 - Pompe à diffusion d'huile
P_2 - Pompe à diffusion d'huile
Pi_1 - Piège en doigt de gant
Pi_2 - Piège en doigt de gant
Pi_3 - Piège en doigt de gant

π_1 - Manomètre à mercure
π_2 - Manomètre à mercure
π_3 - Manomètre à membrane 0 - 300 psi (Master gauge)

Q_1 - Pompe à vide primaire à palettes
Q_2 - Pompe à vide primaire à palettes
Q_3 - Pompe de grande capacité - Hypervac -

R_1 - Réservoir à néon séparé
R_2 - Réservoir à néon séparé
R_3 - Réservoir à néon séparé
R_6 - Réservoir à la préssion de référence
R_7 - Volume de prélèvement d'hélium

β_1 - Manomètre différentiel à mercure

S_2 - Vanne Veeco de respiration

T_1 - Piège à azote liquide en acier
T_2 - Piège à azote liquide en acier

1 - Vanne Hoke pour tube de 6 mm de diamètre
2 - Vanne Veeco
3 - Vanne Hoke
4 - Vanne Hoke
5 - "
6 - "
7 - "
8 - "
9 - Vanne Hoke
10 - "
11 - "
12 - "
13 - "
14 - "
15 - "
16 - "
17 - "
18 - Vanne Hoke
19 - Vanne Veeco
20 - Vanne Hoke
21 - "
22 - "
23 - "
24 - "
25 - "
26 - "
27 - "
28 - Robinet à aiguille Veeco
29 - Vanne Hoke
30 - "
31 - "
32 - "
33 - "
34 - "

- Fig. 2 - Nomenclature (Suite)

35 - Vanne Hoke
36 - "
37 - "
38 - "
39 - "
40 - "
41 - "
42 - "
43 - "
44 - "
45 - Vanne Veeco 18 mm
46 - " "
47 - Vanne Kerotest 12 mm
48 - Vanne Veeco 12 mm
49 - " "
50 - " "
51 - Vanne Hoke
52 - Vanne Veeco 25 mm
53 - Vanne à aiguille Veeco
54 - Vanne Hoke
55 - Robinet à aiguille Veeco
56 - Robinet spécial
57 - Vanne Hoke
58 - "
59 - "
60 - "
61 - "
62 - "
63 - "
64 - "
65 "

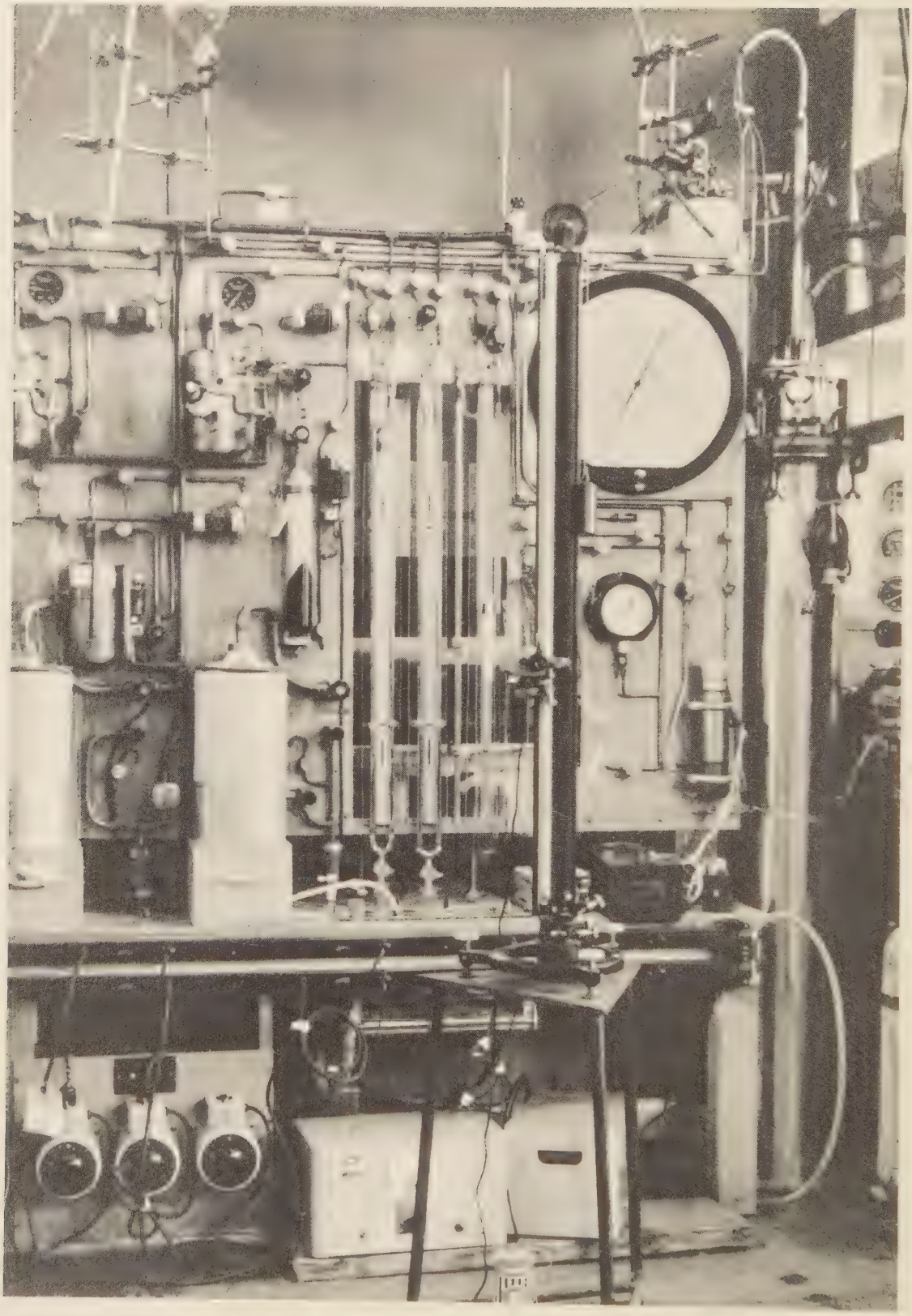

FIGURE 3 (Photographie)

VUE GENERALE DE L'APPAREIL

Tout l'appareil est dans une hotte munie d'une forte aspiration, ce qui limite les risques dus à la présence d'hydrogène liquide.

Les manomètres à lecture directe sont groupés de façon à être tous lus à l'aide du cathétomètre Wild. Ils sont montés sur des panneaux de plexiglass.

Ces manomètres sont éclairés par l'arrière du panneau par des tubes fluorescents verticaux (non visibles sur la photographie). Deux panneaux en bakélite formant le fond noir des parties médianes et inférieures des manomètres pouvaient coulisser, verticalement, derrière ceux-ci. Il leur était suspendu un papier blanc translucide. De cette façon on réalisait un dispositif d'éclairement analogue, à la loupe près, à celui de Freeman [34]. D'une part, les ménisques ne recevaient pas de lumière par réflection, si le panneau mobile était arrêté à la bonne hauteur, ce qui est facile à réaliser, bien que le coulissage soit réglé très simplement. Le panneau de bakélite porte, à cet effet, un anneau traversé par une vis ; Cet anneau glisse sur une barre verticale, la vis est serrée à la main, on peut la voir sur la photographie.

Bien que les ménisques ne soient pas éclairés en lumière parallèle, comme dans la référence citée, ils le sont en lumière diffuse et à travers la lunette du cathétomètre Wild ils se détachent en noir, parfaitement nets, sans phénomènes colorés, sur l'écran blanc du papier diffuseur. Les phénomènes de frange décrits par Ziesing [35] ne perturbent donc pas nos mesures.

Les réservoirs de mercure des manomètres sont montés sur des supports de hauteur réglable. Le mercure peut donc être renouvelé et nettoyé aisément.

Les robinets d'arrêt de ces manomètres étaient initialement doublés par des robinets à aiguille. Sauf dans le cas du manomètre de mesure des températures, les aiguilles de ces robinets ont été retirées après les essais préliminaires et des bouchons pleins mis en place.

Les robinets et réservoirs. Pour faciliter les manipulations, la même disposition de robinets est reproduite autour de chaque réservoir. Les réservoirs à échantillons de néon séparé sont dans la moitié supérieure du panneau ; celui de gauche communique toujours avec le robinet de gauche des manomètres différentiels, et celui de droite avec le robinet de droite. Enfin, le réservoir de gauche contenant le néon 20, et le vide de référence occupant la branche de droite des manomètres non différentiels, dans tous les manomètres, le niveau de lecture le plus bas, pendant les mesures, était celui de la branche de gauche.

Le panneau est monté sur un cadre fixé sur une table. Cette table repose sur des blocs de caoutchouc antivibratoires. Les canalisations de vide sont reliées aux pompes primaires (•) par l'intermédiaire d'un tube de caoutchouc à vide formant une boucle complète. Les ventilateurs, refroidissant les pompes à vapeur d'huile, sont fixés à des supports tripodes (derrière le panneau) qui sont posés sur la table support par l'intermédiaire de petits blocs de caoutchouc. De cette façon, aucune vibration n'est transmise aux manomètres solidaires du panneau avant.

Un espace est laissé libre, entre la partie inférieure de celui-ci et la table, donnant accès à la partie arrière (par exemple aux résistances chauffantes des pompes à huile et à leurs orifices de vidange).

Un panneau latéral bas à l'arrière de la hotte est amovible et permet en tout temps d'accéder derrière le panneau où sont seulement la canalisation de vide et l'enceinte thermostatique et les pompes à huile ; le panneau et les dewars métalliques sont mis à masse par précaution.

Les pompes primaires peuvent être sorties après avoir déplacé le support des autotransformateurs.

Deux des autotransformateurs servent au réglage de la puissance des pompes secondaires et le troisième à celui du chauffage de la canalisation de pompage dans le dewar. Ce chauffage destiné à combattre le givrage de la canalisation ne fut jamais utilisé.

Deux distributions de courant sur le devant permettent de brancher tous les appareils.

(•) Derrière les circuits de mesure de vide.

Les premiers utilisent le chauffage par un enroulement électrique pour amener la température d'une pièce initialement froide à la valeur choisie. Les seconds ajustent le flux de vapeur du liquide réfrigérant, pour fixer à la valeur convenable le bilan des échanges calorifiques de l'enceinte.

Les performances prévisibles étaient comparables ; notre choix a été guidé par le fait que certaines pièces d'un calorimètre du premier type nous étaient immédiatement accessibles (écran thermique, enveloppe extérieure).

Nous avons voulu réaliser trois réservoirs identiques en aussi bon contact thermique que possible pour y condenser les deux échantillons de néon séparés et le fluide thermométrique. Nous avons pour cela creusé des trous semblables dans une même pièce de métal. Nous désignerons dans tout ce qui suit cette partie de l'appareil qui contient les gaz condensés, par le "calorimètre", bien qu'elle soit ici parfaitement impropre à des mesures de quantités de chaleur. Le coeur de notre appareil est ainsi dérivé du dernier modèle de calorimètre décrit par Giauque [20] que nous avons encore modifié sur les trois points suivants :

a) Nous avons employé un bloc auxiliaire (cf fig. 5) auquel le calorimètre proprement dit est suspendu, au lieu d'être accroché directement à l'enceinte thermostatique extérieure plongeant dans le bain réfrigérant. Ce bloc auxiliaire utilisé pour la première fois par H.L. Johnston [21] sert à "éponger" la quantité de chaleur apportée par les conducteurs électriques et les tubes d'amenée de gaz.

Nous avons fixé le bloc auxiliaire à l'enceinte thermostatique par des pieds relativement peu conducteurs, en acier inoxydable, ce qui permet de régler indépendamment la température de ces deux pièces.

b) Nous avons augmenté autant que possible la masse calorifique de l'appareil afin de profiter de la stabilisation par inertie, produite par une grosse masse de plomb incorporée au calorimètre, et aux parties environnantes. Notre propos n'était pas, en effet, de mesurer des quantités de chaleur mais d'obtenir des températures constantes ; nous n'avions donc pas à nous soucier de réduire au minimum la capacité calorifique propre de l'appareillage [25].

c) Pour la même raison, les fuites thermiques n'ont pas, dans notre cas, à être connues avec précision. Nous en avons donc profité pour en ajouter une, entre le calorimètre et l'enceinte extérieure, à travers l'écran thermique.

Cette fuite devait permettre de porter le calorimètre à une température très voisine de celle du bain, point le plus froid de l'installation, et, en interrompant les chauffages auxiliaires, de faire baisser la température du calorimètre. Sans cette fuite, elle aurait eu tendance à monter, sous l'influence des apports de chaleur, le long des conducteurs et il aurait fallu introduire de l'hélium autour du calorimètre pour le refroidir. La fuite thermique permettait donc d'ajuster la température à volonté dans un sens comme dans l'autre.

Un dispositif de réalisation un peu différent du nôtre où la fuite est réalisée, non par conduction le long d'un fil, mais par rayonnement, a été décrit récemment [22].

2/ Calorimètre.

La densité du néon solide est de 1,43 au point triple, très peu inférieure du reste à ce qu'elle est au zéro absolu. Un cm^3 de néon solide contient donc le même nombre d'atomes que 1 600 cm^3 de gaz (TPN).

Aux très basses températures, la tension de vapeur totale est très faible, et, malgré l'augmentation de densité du gaz, la quantité d'échantillon vaporisée est négligeable. Les 700 cm^3 d'échantillon se trouvent donc sous forme solide et occupent un volume de 0,5 cm^3.

Les trous du calorimètre (fig. 4) ont un volume trois fois supérieur pour les raisons suivantes :

a) Il n'est pas désirable de remplir complètement le réservoir du solide dont on mesure la tension de vapeur, la transmission de chaleur à travers les phases condensées étant beaucoup moins bonne qu'à travers le métal formant les parois de l'enceinte, on ne serait pas sûr d'atteindre l'équilibre thermique dans toute la masse condensée.

b) Il est nécessaire d'avoir un certain facteur de sécurité, représenté par un volume excédentaire, pour éviter que des condensations ne se produisent dans les tubes de remplissage du calorimètre.

c) A l'état liquide, la densité du néon est moindre qu'à l'état solide, ainsi à 40°K, 700 cc de gaz liquéfié occupent environ 1,2 ou 1,3 cm^3. Mais à cette température, la tension de vapeur du néon liquide est voisine de 14 atmosphères, et les volumes morts consomment une fraction non négligeable de l'échantillon, surtout lorsqu'ils sont dans la partie d'appareillage à basse température.

Le volume de trou choisi permet donc de manipuler un volume plus élevé que 700 cm^3 (TPN), ce qui est désirable, d'une part pour le réservoir thermométrique, car il n'est pas limité par la quantité de fluide disponible, d'autre part, pour que le calorimètre puisse être éventuellement utilisé à d'autres

expériences que celles décrites ici. On notera que le volume du réservoir thermométrique se trouve en fait réduit, car nous y avons introduit une fraction de cm^3 de catalyseur destiné, lorsqu'on utilise l'hydrogène comme fluide thermométrique, à provoquer l'établissement de l'équilibre ortho-para (*).

Le calorimètre (fig. 4) a donc trois trous d'une profondeur de 80 mm et d'un diamètre de 4,75 mm, aussi voisins que possible et percés de façon symétrique dans la même masse de cuivre. La distance minimum entre deux trous est de 3 mm ; l'égalité de température entre leurs parois doit être presque parfaite.

Les autres facteurs qui interviennent dans le dessin du calorimètre et de son environnement sont la capacité calorifique et l'isolement thermique.

Le bloc de cuivre dans lequel sont percés les trous réservoirs est noyé dans une importante masse de plomb.

En effet, la capacité calorifique d'un cm^3 de métal est d'environ 0,0155 calorie/cm^3/d° à 20°K pour le cuivre et de 0,143 calorie/cm^3/d° pour le plomb à la même température (**). On divise donc par un fac-

CALORIMÈTRE 1

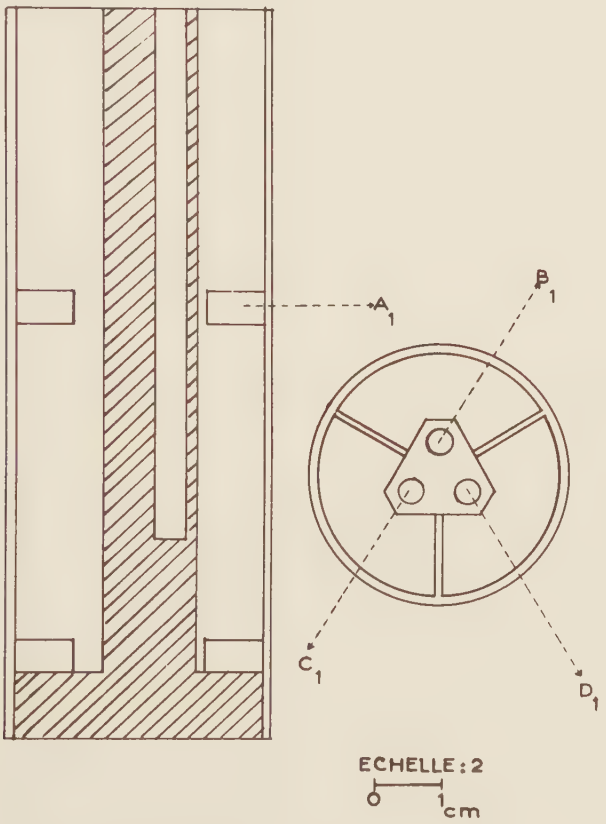

Figure 4 - Calorimètre 1

A_1 - Trou pour égalisation des niveaux du plomb fondu
B_2 - Trous formant réservoirs à échantillons
C_1 - Trous formant réservoirs à échantillons
D_1 - Trous formant réservoirs à échantillons

(*) Catalyseur n° Cr-X-L552 42 T à 35 % de Cr_2O_3 déposé sur gel d'alumine, fabriqué par Harshaw, présenté en pastilles de 3 mm de diamètre que nous coupions en deux. C'est, après l'hydroxyde ferrique (26), le catalyseur le plus actif pour la conversion ortho-para ; nous l'avions choisi de préférence car ce n'est pas une poudre pouvant se répandre dans toute l'installation. En fait, nous n'avons pas utilisé l'hydrogène pour étalonner notre échelle de température, comme nous en avions eu initialement l'intention.

(**) On notera au passage que pour le néon la valeur correspondante est 0,25 calorie/cm^3/°K.

teur 9 l'effet des échanges parasites de chaleur, sur un volume d'appareillage donné, lorsqu'on y remplace du cuivre par du plomb. Toutefois la conductibilité thermique des deux métaux est très différente. A 20°K, elle est de 54,9 watts/cm/°K pour le cuivre mais 0,375 watts/cm/°K seulement pour le plomb.

Le contact thermique entre le coeur du calorimètre, dans lequel sont creusés les réservoirs, et la paroi extérieure sur laquelle sont enroulés les éléments de chauffage et le thermocouple, est assuré par trois "ailerons" de cuivre de 2 mm d'épaisseur. Ces ailerons qui évitent l'apparition d'inégalités locales de température, sont percés de trous rectangulaires permettant l'égalisation des niveaux lors du remplissage initial avec du plomb fondu. L'étamage de la surface interne du calorimètre assure un meilleur contact entre cuivre et plomb.

D'après les dimensions données sur la figure, le calorimètre contient 84,2 cm^3 de plomb et 48 cm^3 de cuivre. La conductivité calorifique des ailerons est de 250 watts par °K de différence de température entre leurs extrémités. Le plomb aurait une conductivité de l'ordre de 30 watts par °K d'écart entre la température de la paroi extérieure du cylindre et celle du coeur.

Les échanges de chaleur, en régime, entre le calorimètre et son environnement sont de l'ordre de 10 à 20 calories par heure, soit de quelques centièmes de watt seulement (*). La différence de température maximum susceptible de se développer de leur fait entre le coeur du calorimètre et la paroi extérieure est donc de l'ordre de 1/10 000°K. Encore ne tenons-nous pas compte, pour cette estimation, de la conductibilité importante due à la base du calorimètre qui a une épaisseur de plusieurs centimètres (**) et abaisse considérablement ce maximum.

On remarquera enfin que nous n'avons rencontré aucune difficulté du fait des différences entre les coefficients de dilatation du cuivre et du plomb. Les pièces composites ne semblent pas s'altérer à basse température.

3/ Ecran thermique.

Le calorimètre est entouré d'un écran thermique, comme dans les montages de Giauque. Cette pièce a pour fonction de limiter les échanges, par rayonnement, entre le calorimètre et le récipient plongeant dans le bain thermostatique. Lorsque l'on fait des mesures de capacité calorifique, si sa température est maintenue égale à celle du calorimètre, les quantités de chaleur apportées ou retirées à celui-ci peuvent être exactement mesurées.

Nous avons conservé cette pièce en espérant qu'elle permettrait de mieux stabiliser la température du calorimètre lorsqu'elle serait très supérieure à celle du bain d'hydrogène liquide, qui reste inférieure ou égale à 20,27°K. (***).

Nous espérions, de plus, en maintenant l'écran thermique à une température un peu supérieure à celle du calorimètre, limiter à volonté les échanges par rayonnement et être assurés de ne pas voir se produire de point froid sur les tubes de remplissage. Ces points froids, de température intermédiaire entre celles du bain et du calorimètre, créeraient des condensations parasites qui rendraient la pression de vapeur mesurée différente de celle de la phase condensée dans le calorimètre.

Nous avons utilisé une pièce existant déjà au laboratoire et comprenant deux parties, le chapeau ou "bloc supérieur" et le corps ou "bloc inférieur" (fig. 5 et photo 6).

4/ Bloc auxiliaire.

L'écran thermique est suspendu au bloc auxiliaire dont le rôle a déjà été décrit. Le mode de suspension est le même que celui du calorimètre au chapeau de l'écran. Sa construction est analogue à celle du chapeau de l'écran thermique. Les passages de thermocouples, fils électriques, tubes de remplissage y sont assurés de la même façon. Le bloc auxiliaire est fixé au couvercle de l'enceinte thermostatique par l'intermédiaire de 3 pieds de 10 mm de diamètre et 50 mm de long en acier inoxydable et non en laiton, de façon à réduire les échanges thermiques. Il peut ainsi être porté au-dessus de la température du bain thermostatique sans dépense trop grande de puissance de chauffage ; l'évacuation de chaleur permise par ces supports, massifs, reste pourtant suffisante.

(*) Voir plus loin.

(**) En effet, à cause de cet avantage, nous avons laissé subsister une épaisseur de 2 cm de métal de plus que porté sur le dessin, à la base du calorimètre.

(***) Notre installation ne permet de régler la pression du bain qu'au-dessous de la pression atmosphérique. L'hydrogène dont nous nous servions, converti en parahydrogène par catalyse afin de se conserver plus longtemps, ne bouillait pas, comme l'hydrogène normal, à 20,39°K.

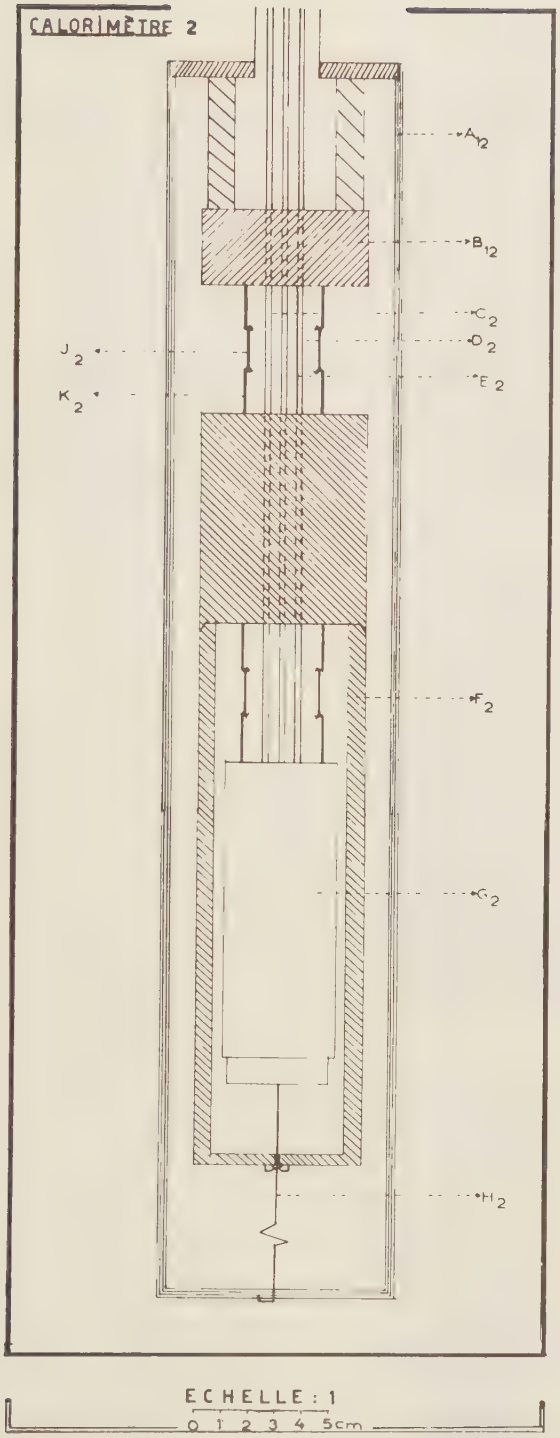

Figure 5 - Calorimètre 2

A_2 - Enceinte thermostatique
B_2 - Bloc auxiliaire
C_2 - Tubes de remplissage des échantillons
D_2 - Tubes de remplissage des échantillons
E_2 - Tubes de remplissage des échantillons
F_2 - Ecran thermique
G_2 - Calorimètre
H_2 - Fuite thermique
J_2 - Fils de nylon
K_2 - Crochets d'acier

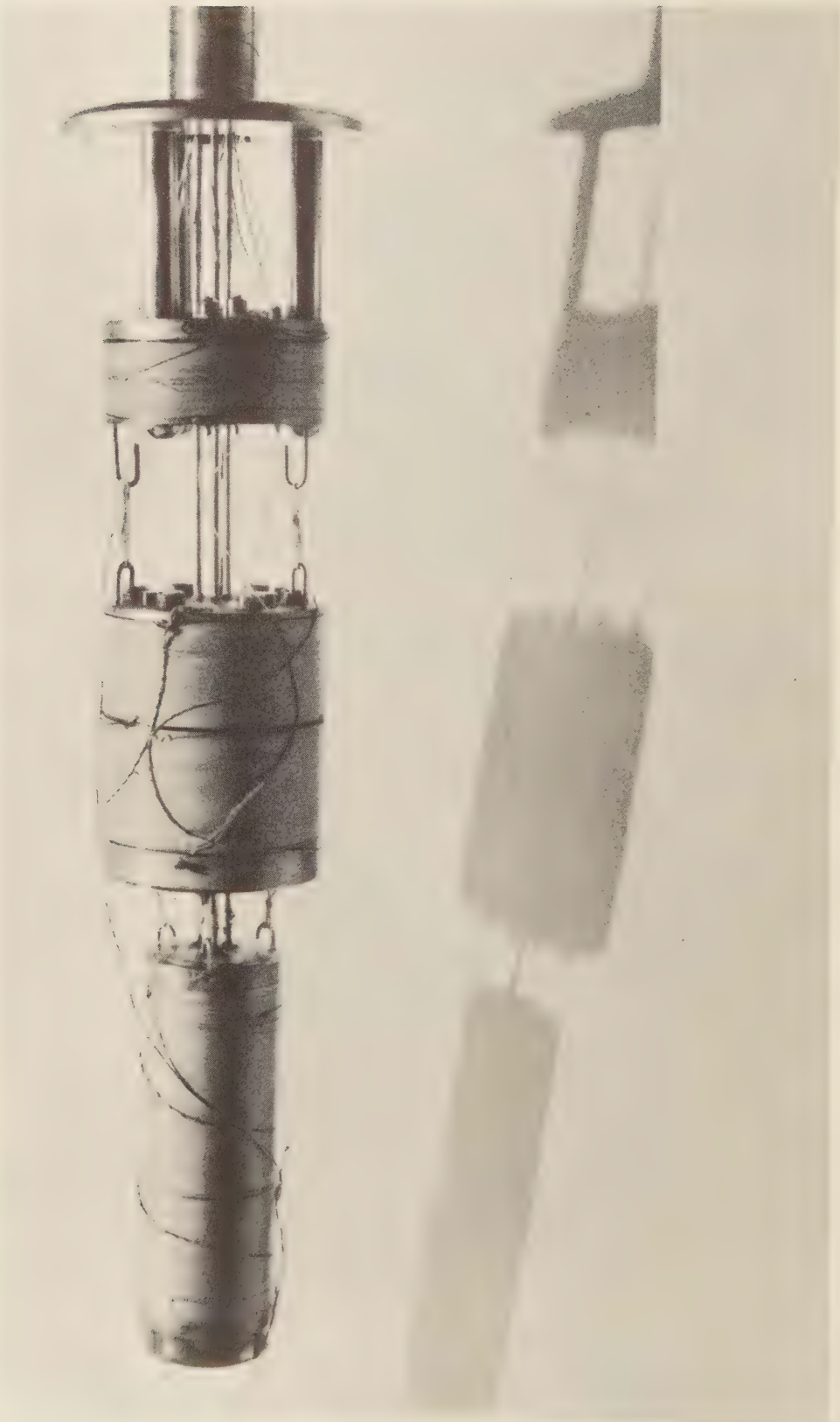

FIGURE 6 (•) (Photographie)

De haut en bas on voit :

le tube qui sert de canalisation de pompage de l'enceinte thermostatique à l'intérieur duquel descendent les amenées de courant, les tubes de remplissage, les fils électriques. Il est en monel de 25 mm de diamètre, 0,6 mm d'épaisseur.

le couvercle de l'enceinte thermostatique auquel il est soudé. Epais de 5 mm, il supporte tout le montage par l'intermédiaire du bloc auxiliaire, épais de 35 mm, qui est lesté de plomb et percé de trous permettant le passage des tubes de remplissage. Le contact thermique entre les tubes et le bloc est assuré par de la paraffine ou de l'alliage de Wood, coulés une fois la mise en place des fils éffectuée.

Les fils de thermocouple destinés à descendre plus bas traversent le bloc par un trou rempli de paraffine ultérieurement, les fils de chauffage sont soudés aux extrémités inférieures et supérieures de bornes de cuivre de 2 mm de diamètre qui traversent le bloc de part en part et sont isolées électriquement par un gainage de bakélite qui assure pourtant un bon contact thermique.

Une solution de continuité est ainsi assurée dans la longueur des fils. On peut la mettre à profit pour réaliser la liaison entre les fils d'amenée de courant en cuivre et les fils de résistance en constantan.

L'écran thermique a un chapeau, de construction analogue à celle du bloc auxiliaire et auquel est suspendu le bloc inférieur (non visible sur la photo). Entre les deux, le contact thermique doit être aussi bon que possible ; il est assuré par une surface de cuivre, taillée en biseau par rapport au corps de l'écran et graissée lors du montage, 4 petites vis de laiton servent de support à des anneaux de fil de cuivre permettant d'attacher les blocs supérieur et inférieur l'un à l'autre ; la sécurité de l'ensemble final est assurée par des enroulements de fil de nylon pour pécheurs.

Le bloc inférieur, comme le bloc supérieur, est lesté de plomb.

Les dimensions du bloc supérieur sont : diamètre 63 mm, hauteur 80 mm
" " inférieur " : " 63 mm ext., " 205 mm
" 52 mm int.,

Le poids du bloc supérieur est : 2 290 g
" " inférieur est : 2 248 g

La partie inférieure de l'écran thermique est percée de petits trous d'environ 2 mm de diamètre, destinés à permettre de faire le vide, ou d'introduire de l'hélium et coudés de façon à ne pas permettre d'échanges thermiques par rayonnement.

Le calorimètre est suspendu au chapeau par 3 anneaux de fil de nylon passant dans 3 crochets en acier, vissés dans sa face supérieure. Les tubes d'amenée de gaz fournissent des liaisons mécaniques supplémentaires.

(•) On pourra aussi se reporter à la figure 5.

5/ Enceinte thermostatique.

C'est une boîte en laiton cylindrique de 82 mm de diamètre intérieur, 46 cm de long et d'épaisseur environ 4 mm.

Le couvercle (cf fig. 6) est soudé à la boîte, en fin de montage - ce qui est une opération délicate car lorsqu'elle se fait, le calorimètre et les pièces intérieures à l'enceinte thermostatique sont tout équipés. Certains contacts thermiques y sont assurés par de la paraffine. Il faut donc que la jonction du couvercle et de la boîte, pièces d'assez grande capacité calorifique, soit portée à température suffisante pour faire couler la soudure à l'étain sans qu'à l'intérieur de la boîte les isolants des conducteurs ou thermocouples ne soient endommagés, ni que la paraffine fonde.

6/ Fuite thermique.

Le rôle, déjà défini, de cette fuite et celui assuré par l'écran thermique ne sont pas opposés dans notre montage. Il n'est donc paradoxal qu'en apparence que l'écran thermique soit, en quelque sorte, "court-circuité" par la fuite. Nous pouvons dire qu'elle a pleinement répondu à notre attente, en permettant de faire varier très facilement, dans les deux sens, la température du calorimètre, qui en l'absence de chauffage baissait (*).

L'introduction d'hélium facilitant le transfert de calories entre calorimètre et bain n'aurait pas présenté les mêmes avantages. L'écran étant normalement plus chaud que le calorimètre, l'effet de cette introduction est d'abord d'égaliser les températures de ces deux pièces, donc de chauffer le calorimètre.

Par contre les tubes de remplissage, dans leur partie extérieure à l'écran, se refroidissent et les échantillons se condensent en dépôts très difficiles à éliminer par la suite, car nous n'avons de chauffage possible qu'à l'extrémité de ces tubes.

La fuite est constituée par un fil de cuivre (**) (cf partie C) soudé à l'étain, à la face inférieure de la base du calorimètre et à l'alliage de Wood à la face inférieure de l'enceinte thermostatique. De cette façon, la seconde soudure, qui assure également l'étanchéité de la boîte, se fait à une température (65°C) qui ne fait pas fondre la première (***).

Ce fil traverse l'écran thermique par un trou de 4 mm, fileté et muni d'un bouchon peu épais de plexiglass, qui centre le fil, l'isole thermiquement de l'écran et prévient les fuites par rayonnement par le trou du passage.

Pour éviter la formation de tensions qui casseraient les soudures, on ménage une boucle d'élasticité dans la fuite.

7/ Tubes de remplissage du calorimètre.

La longueur des tubes amenant les gaz dans les réservoirs creusés dans le calorimètre est imposée par les dimensions des dewars. On place, en effet, le calorimètre aussi près que possible du fond du dewar pour que le minimum d'hydrogène liquide suffise à le maintenir froid. La distance du calorimètre à la sortie de l'enceinte sous vide est de 1,75 m et de 2 m jusqu'à la jonction avec la ligne d'introduction des échantillons.

Le diamètre des tubes doit répondre à deux considérations contradictoires :

a) être aussi petit que possible pour que le volume mort soit réduit,

b) être suffisamment grand pour que l'effet thermomoléculaire ne perturbe pas les mesures.

On sait que l'effet thermomoléculaire désigne la pression supplémentaire, qui se manifeste dans un récipient à température élevée, par rapport à la pression qui règne dans un récipient à basse température auquel il est relié par un tube capillaire [51]. Grâce à cet excès de pression le nombre de molécules s'écoulant, en régime moléculaire, d'une extrémité à l'autre du capillaire est le même quel que soit le sens du parcours.

Cette augmentation apparente de pression est d'autant plus grande, toutes choses égales d'ailleurs, que le gradient de température est plus élevé, le diamètre du capillaire est plus fin.

Heureusement, pour ce qui nous intéresse, Sophus Weber et ses collaborateurs [27] ont mesuré

(*) En l'absence de chauffage, celle de l'écran thermique avait tendance à s'élever ; celle du bloc auxiliaire, directement lié à l'enceinte, à baisser.

(**) De 0,81 mm de diamètre.

(***) Un chauffage par lampes "infra-rouge" suffit pratiquement à chauffer la boîte pour cette soudure.

cet effet, et le résultat de leurs mesures est résumé par la figure (6). Pour un gradient de température et un diamètre de capillaire donné, l'effet passe par un maximum. Les auteurs ont montré que pour tous les gaz la relation entre le rapport $\frac{P_1 - P_2}{(P_1 - P_2)_{max}}$ et $\frac{\bar{P}}{\bar{P}_{max}}$ est la même, bien que les valeurs de $(P_1 - P_2)_{max}$ et $\bar{P}_{max}$ changent d'un gaz à l'autre.

P_1 est la pression apparente lue dans le récipient haute température lorsqu'il est relié au récipient basse température par un capillaire, P_2 est la pression réelle.

$(P_1 - P_2)_{max}$ est la différence maximum observée entre P_1 et P_2.

$\bar{P} = \frac{1}{2} (P_1 + P_2)$

$\bar{P}_{max}$ est la valeur de $\bar{P}$ pour laquelle la différence $(P_1 - P_2)_{max}$ est observée.

Dans le cas du néon, le tableau I donne les valeurs de $\bar{P}_{max}$ et $(P_1 - P_2)_{max}$ relevées avec des capillaires de diamètre 1,04 et 2 mm pour deux couples de températures chaude et froide.

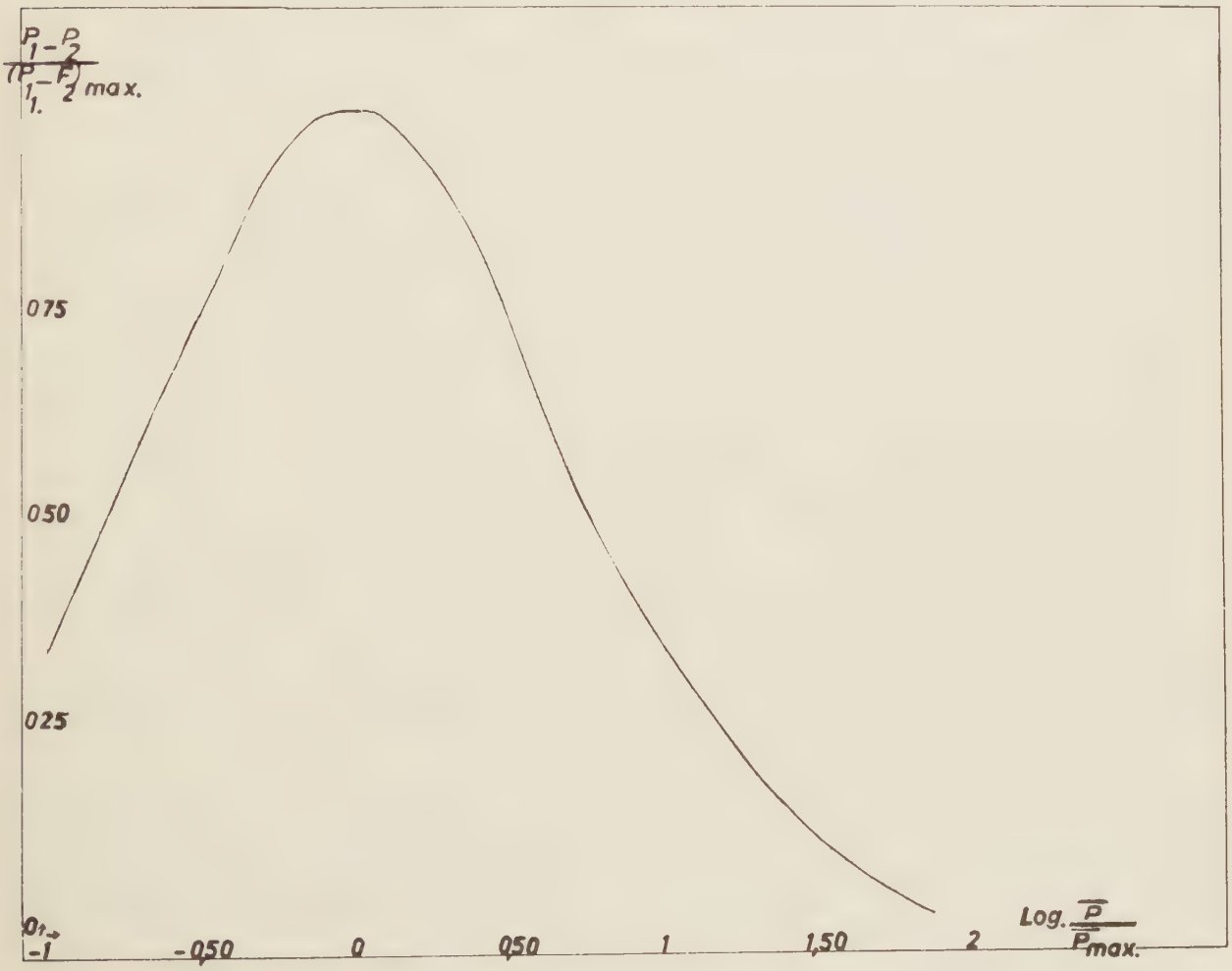

Figure 7 -

Tableau II-1

	Diamètre du capillaire en mm	P_{max} en mm Hg	$(P_1 - P_2)_{max}$ en μ Hg
T_o = 273,1°K	1,04	0,38	22,0
T_1 = 90,2°K	2,00	0,20	21,3
T_o = 273,1°K	1,04	0,3	49
T_2 = 20,4°K	2,00	0,175	26

La température la plus basse à atteindre est voisine de 16°K et la température des manomètres est d'environ 300°K, et la pression de vapeur du néon ordinaire à 16°K est environ 1 mm. Si pour ce couple de température les pressions correspondant à l'effet maximum sont les mêmes qu'à 20°K, on voit (figure 7) qu'en choisissant un capillaire de 2 mm, on observe un effet qui est seulement la moitié de l'effet maximum, alors qu'avec un capillaire de 1 mm, il en serait les 3/4 ou plus. L'effet maximum est lui-même nettement inférieur dans le premier cas. On peut admettre, en se basant sur des extrapolations linéaires des données du tableau I que $P_1 - P_2$ resterait inférieur à 30 μ Hg pour un tube de 2 mm alors que pour un tube de 1 mm, il pourrait atteindre 55 μ Hg.

Nous avons résumé les effets thermomoléculaires attendus dans le tableau 2 où nous avons donné aussi la correction de température qui en résulte sur les lectures faites avec un thermomètre à vapeur de néon.

Tableau II-2

Diamètre du capillaire	16°K	18°K
2 mm	15 μ (*) 0,022°K	2,25 μ (*) 5.10^{-4} °K
1 mm	39 μ (*) 0,059°K	11,7 μ (*) $2,5.10^{-3}$ °K
(*) = micron de mercure.		

Avec un diamètre de 2 mm ces corrections sont faibles, même à 16°K et sont de l'ordre de grandeur des incertitudes de pointé avec le cathétomètre ; dès 18°K, elles sont négligeables.

Avec un diamètre de 1 mm les corrections seraient beaucoup plus importantes. L'effet thermomoléculaire n'entraine aucune erreur appréciable dans la mesure de la différence de pression entre isotopes à cause de la symétrie de l'appareillage et de la compensation qui en résulte.

Nous verrons, plus tard, que le diamètre de 2 mm permet d'effectuer facilement les transferts de gaz, par condensation dans le calorimètre, qui seraient plus délicats avec des tubes plus étroits à cause des risques de bouchage.

Les tubes doivent être aussi peu conducteurs de la chaleur que possible. Ils sont en acier inoxydable de 0,125 mm d'épaisseur. La jonction avec le calorimètre est faite par l'intermédiaire de chapeaux en acier inoxydable, soudés à l'argent, aux tubes et au calorimètre. Rappelons que l'acier inoxydable a l'une des plus faibles conductibilités calorifiques des métaux et alliages connus. A 20°K elle est de 0,02 watt/cm/°K, à comparer à 0,158 watt/cm/°K pour le "german silver" souvent utilisé autrefois pour des applications similaires aux présentes.

8/ Ligne de manipulation des gaz.

a) Le souci de volume minimum est moins grand dans le cas de la ligne à gaz que dans celui du calorimètre ou des tubes de remplissage parce qu'elle est tout entière à température ambiante, et qu'une partie seulement de la ligne est remplie de gaz lors des mesures.

Néanmoins, le volume mort des canalisations, des robinets, des manomètres n'est pas négligeable. Aussi les canalisations susceptibles de contenir du gaz à pression élevée ont-elles un diamètre intérieur

de 2 mm. Elles sont isolées, par des vannes d'arrêt, des canalisations qui ne voient les gaz que sous pression réduite et qui sont en tube de 4 mm de diamètre intérieur.

Le volume de la portion haute pression de la ligne de manipulation d'un échantillon de néon est à peu près de 17 cm^3 ; la plus grande partie d'un échantillon, même de volume réduit (400 à 500 cm^3), reste donc disponible sous forme de phase condensée dans le calorimètre.

Le tableau 3 donne, à titre d'exemple, la quantité de néon retenue dans diverses parties de l'appareillage lorsque la température du calorimètre est 27°K et la tension de vapeur environ 3 atmosphères.

Tableau II-3

	Volume propre en cm^3	Volume de gaz retenu sous 3 atmosphères	Volume de gaz retenu (T.P.N.)
Tubes de remplissage	5	25	75
Vannes (*)	4	4	12
Canalisations de la ligne à gaz	5	5	15
Manomètre à membrane	3,3	3,3	10
TOTAL..	17,3	37,3	112

Il a été tenu compte, pour établir le tableau 3, des gradients de température dans les tubes.

b) Le stockage et le transfert des échantillons de néon sont assurés par des réservoirs de 1 litre munis de "doigts" en monel de 1/10 mm d'épaisseur pouvant plonger dans de petits dewars (**).

On remplit les réservoirs à partir des ballons de verre contenant initialement les échantillons après avoir raccordé ces derniers à l'extrémité libre de la canalisation.

On maintient de l'hélium liquide dans les dewars autour des "doigts" par siphonnage à partir d'un réservoir de plusieurs litres pendant le temps nécessaire à la condensation totale des échantillons. La technique du siphonnage est analogue à celle décrite plus loin pour l'hydrogène liquide.

Des manomètres à membrane permettent de suivre l'opération en mesurant la pression dans les réservoirs. Ils peuvent être isolés par un robinet. On notera que si l'étanchéité du raccord des tubes de verre au tube d'acier est assurée par le serrage d'un joint torique de caoutchouc (***), les échantillons ne le "voient" que pendant le temps très court du remplissage. La même technique vaut pour assurer le retour total du néon du calorimètre aux réservoirs de gaz.

c) Les vitesses de pompage à travers les canalisations de faible diamètre de la ligne de manipulation de gaz sont faibles ; il faut disposer les canalisations de vide de façon à ce que les évacuations ne soient pas infiniment longues.

Pour les réservoirs du calorimètre de volume 1,5 cm^3 environ, situés à l'extrémité d'une canalisation de longueur 150 cm et de diamètre 2 mm, il faut dix minutes pour que la pression soit divisée par un facteur 10^9 ; si on tient compte des dégagements de gaz et d'humidité toujours adsorbés ou absorbés sur les parois, il est raisonnable d'estimer le temps de pompage initial à plusieurs heures.

L'enceinte calorimétrique peut être pompée à basse température. La vitesse d'évacuation est alors très réduite parce que les adsorptions sont notables ; à une pression donnée correspond un nombre de molécules plus élevé qu'à température ambiante, et les vitesses d'agitation moléculaire (donc de pompage) sont faibles. On est surpris, au premier abord, alors que quelques dizaines de secondes suffisent, à température ambiante, pour faire descendre dans cette enceinte une pression d'hélium de quelques mm de Hg à 10^{-5} mm de Hg qu'il faille plus de dix minutes pour obtenir le même résultat à 20°K.

Les réservoirs de stockage d'échantillons sont accessibles au pompage de deux côtés. La pression

---

(*) Le gaz remplit complètement 2 vannes Hooke (n° 481) de 1,5 cc chacune de volume mort, et en voit 2 autres du côté haute pression seulement, ce qui réduit le volume mort à 0,5 cm^3 par vanne.

(**) On en voit les supports sur la photographie (3) où l'on voit aussi des ballons à échantillon branchés.

(***) Raccord Vecco C.25 de Vecco High Vacuum equipment - 86 Denton Avenue - New Hyde Park - L.I. - N.Y.

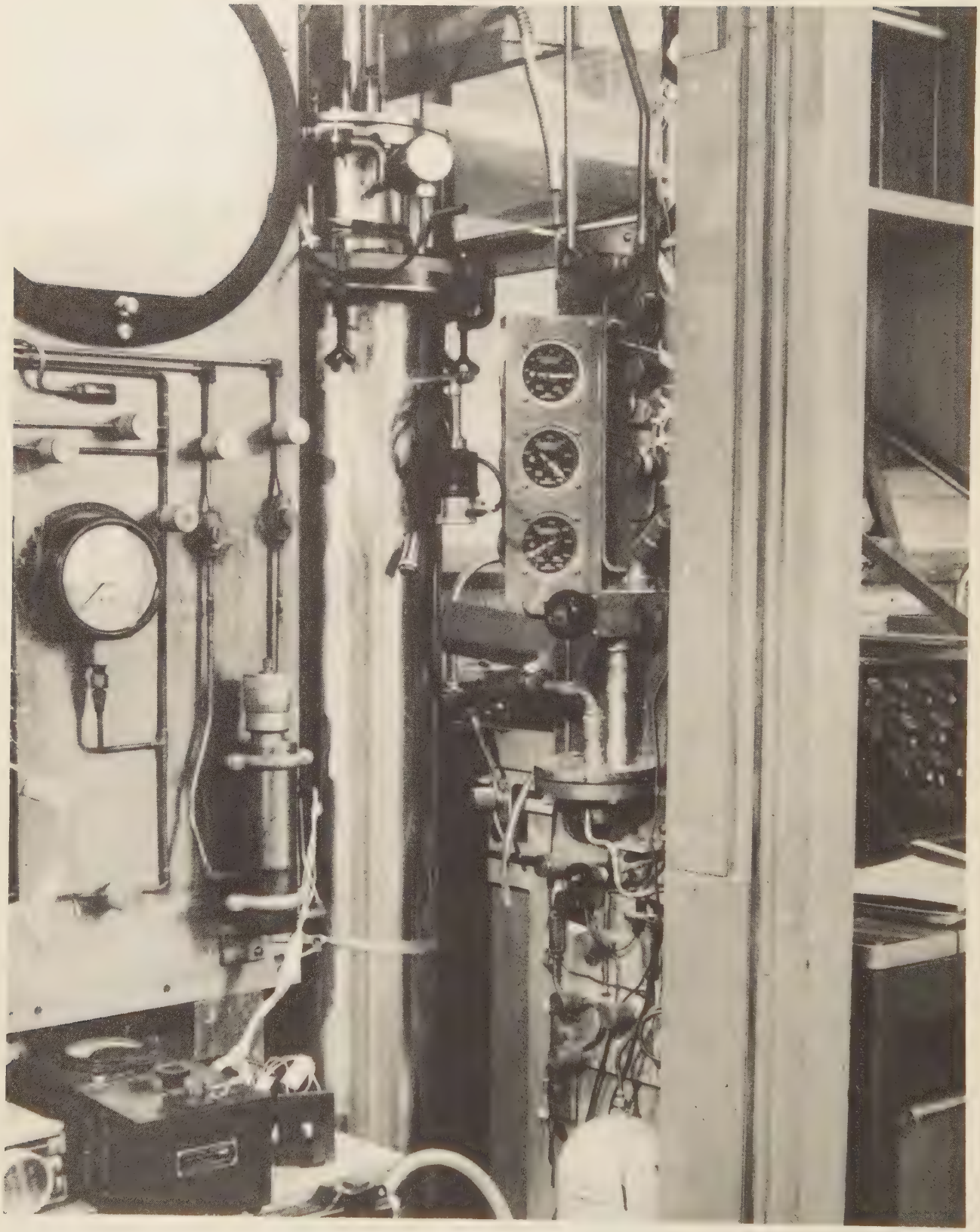

FIGURE 8 -

Le dewar d'hydrogène liquide repose, par 3 piliers en bakélite, sur la bride supérieure du dewar d'azote liquide, dont il ne touche pas le fond. Il est relié de façon assez peu rigide, à cause de la grande longueur "libre" des canalisations, au bâti support de la ligne à gaz. Il est relié au panneau de contrôle de pompage de façon moins souple par une canalisation de 30 mm de diamètre.

Ce dewar entièrement métallique (*) est muni à sa partie supérieure d'une bride creusée d'une gorge. L'étanchéité du couvercle est assurée par un joint en caoutchouc siliconé. Le serrage est fait sur deux demi-contre-brides en acier. Toutes les canalisations pénétrant dans le dewar d'hydrogène liquide sont soudées au couvercle qui supporte donc l'enceinte thermostatique qui pèse environ 5 kg, et son contenu dont le poids est environ 6 kg.

Ce dewar est presque totalement plongé dans un second dewar de même fabrication, contenant de l'azote liquide (**).

L'orifice d'introduction du tuyau de transfert d'hydrogène liquide et le tube de vidange sont normalement fermés par des bouchons en caoutchouc tenus en place par du "chatterton" d'électricien. Aux essais, le dewar restait sous vide pendant 24 heures sans que la pression remonte de façon mesurable.

Par la suite, certaines des soudures du couvercle se mirent à fuir, elles furent colmatées avec du glyptal. Ce vernis ne résiste pas au froid et doit être renouvelé si le couvercle givre. Ces incidents sont restés exceptionnels, sauf lors des premiers remplissages qui s'accompagnèrent de débordements, avant mise en place du système contrôle de niveaux.

Le dewar d'azote repose sur un socle de bois et une feuille de caoutchouc dur ce qui diminue les tensions dues aux changements de température lors des remplissages, qui se font par siphonnage au moyen d'un tube traversant le couvercle de bakélite. Un tube plongeur permet la vidange.

Dans un premier montage, le dewar intérieur reposait par l'intermédiaire d'un socle de bois dans le dewar d'azote liquide ; mais les deux enveloppes à vide ayant présenté des fuites pour des raisons non élucidées (***), la nouvelle disposition a paru mécaniquement plus sûre.

Chaque dewar a été muni d'une jauge à vide Philips.

Elles ont permis d'observer les dégazages dans le dewar intérieur, où la pression semblait monter à 1 mm Hg à température ambiante mais retombait à 10^{-7} mm de Hg à froid.

On voit enfin la vanne manostatique et le réservoir donnant la pression de référence. De volume 3 litres, visible au bas et à droite, il est à l'épreuve de l'explosion qu'un mélange accidentel d'hydrogène et d'air pourrait faire craindre en cas de rupture de la membrane de la vanne.

Un robinet de rentrée d'air, un robinet d'évacuation et une troisième jauge Wallace et Tiernan, (0 - 760 mm de Hg), sont reliés à ce réservoir dans lequel un robinet à aiguille permet de régler la vitesse de pompage et d'ajuster la pression.

(*) En acier inoxydable. Fournisseur : Superior Air Products - Newark - N.Y.

(**) Dimensions des dewars : à hydrogène liquide-capacité : 15 l., ∅ ext. 14,3 cm, int. 11,5 cm
× prof. 142,5 cm, haut. 152,5 cm
à azote liquide - " 40 l., ∅ ext. 22,2 cm, int. 18,7 cm
prof. 142,5 cm, haut. 152,5 cm

(***) Dans le premier montage le dewar intérieur au moins n'était soumis à aucune tension supplémentaire.

peut y être réduite d'un facteur 10^9 en une demi-heure. Il n'était guère possible de dégazer initialement la partie calorimétrique de l'installation ; nous l'avons portée à 45°C seulement. Les lignes à gaz, loin des robinets, ont au contraire été flambées.

d) Sécurités - Pour pouvoir mettre le néon sous pression dans le calorimètre, on doit isoler les réservoirs que les volumes disponibles d'échantillon ne permettraient pas de remplir sous plus de 500 mm de Hg, même si la résistance des doigts de monel autorisait leur mise sous pression.

Si, pour une raison quelconque, la température s'élève dans le calorimètre, un disque de sécurité, en se rompant à une pression prédéterminée, permet au néon de retourner dans les réservoirs, et, en l'absence de l'opérateur, prévient tout dégât à l'installation.

Après une rupture de disque, on condenserait à nouveau le néon dans le doigt du réservoir et le porte-disque pourrait alors être isolé. Un nouveau disque serait mis en place ; les espaces compris entre lui et les vannes d'arrêt pourraient être évacués indépendamment. Ce dispositif n'a jamais eu à servir

B - REGLAGE DE LA TEMPERATURE DU BAIN THERMOSTATIQUE.

[Voir la figure 2 et les photographies (figures 3 et 8)].

La régulation de température du bain d'hydrogène liquide se fait en pompant le dewar à travers une vanne manostatique, dont le fonctionnement est expliqué par le dessin (fig. 9) (*). Cette vanne est reliée à une pompe Hypervac de capacité 60 m^3 par heure, par une canalisation de 18 mm de diamètre, qui a 5 m de long parce que la pompe, pour des raisons de sécurité, est placée à l'extérieur du laboratoire. La vitesse de pompage de l'hydrogène, à pression atmosphérique, est 10 l/seconde. La chaleur de vaporisation de l'hydrogène étant de 108 calories par gramme, le pompage fournit une puissance frigorifique

---

(*) Voir la référence [75].

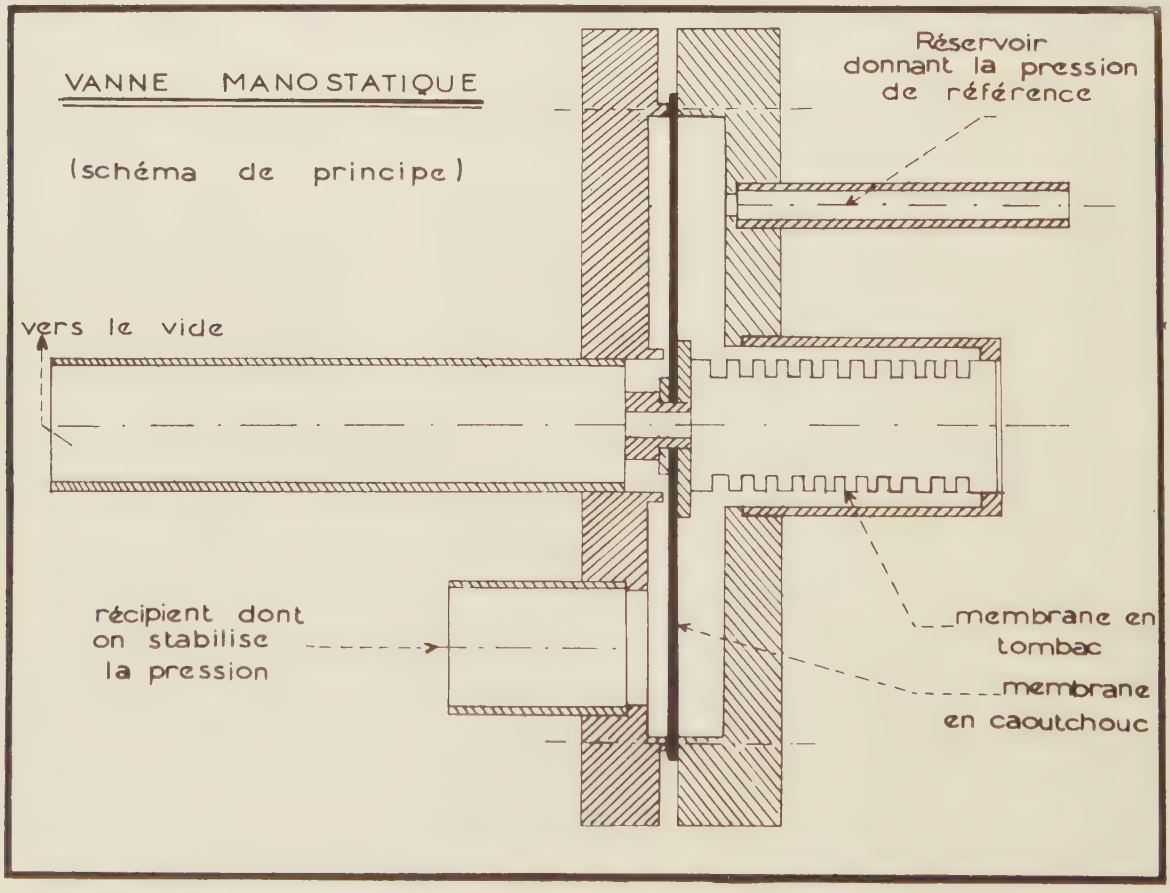

Figure 9 - cf. ref (75)

de 400 watts, ce qui est surabondant pour compenser les rentrées de chaleur dont un calcul simple donne l'ordre de grandeur : quelques watts.

La stabilité de ce réglage et la sensibilité de la vanne manostatique sont telles que la pression dans le dewar reste constante, au millimètre de mercure près, sans oscillations visibles. La température du bain d'hydrogène liquide ne varie donc pas de plus d'une fraction de 1/10 de °K en cours d'expérience. La pression dans le dewar est fixée par la pression du réservoir de référence de la vanne manostatique.

A l'intérieur du couvercle du dewar d'hydrogène liquide est un bouchon de 10 cm de styrofoam traversé par les canalisations venues de l'extérieur ; grâce à lui, sauf pendant les pompages très rapides sur le bain thermostatique, ou lors des mises en froid, pendant lesquelles de grandes quantités d'hydrogène sont vaporisées, le couvercle ne givre pas et reste à une température voisine de l'ambiante.

La pression dans le dewar est mesurée au moyen de 2 jauges Wallace et Tiernan (*) couvrant l'une la gamme 0 - 760 mm de Hg, l'autre 0 - 100 mm de Hg, toutes deux "piquées" sur la canalisation de pompage. La seconde peut être isolée lorsque l'on travaille à des pressions supérieures à 100 mm de Hg. Une canalisation de diamètre 12 mm et de 4 m de long environ, débouchant dans une cheminée de tirage permet de mettre le dewar "à l'air" pour travailler aux environs de la pression normale d'ébullition de l'hydrogène. Un robinet sur cette canalisation permet de régler la pression légèrement au-dessus de l'ambiante de façon à éviter toute rentrée d'air dans le dewar.

Un disque de sécurité, d'éclatement réglé à 3 kg, est placé à l'extrémité d'une autre canalisation débouchant dans la même cheminée. Il sert à se prémunir contre les conséquences de l'erreur consistant à fermer tous les robinets de pompage ou de mise à l'air d'un dewar insuffisamment évacué. Il n'a jamais eu à servir. Nous n'avions pas installé de sécurité empêchant de pomper dans le dewar pendant que le robinet de mise à l'air est ouvert.

Les transferts d'hydrogène liquide s'effectuent par siphonnage au moyen d'un tube de transfert en forme de U, isolé thermiquement par une enveloppe sous vide. Ce tube est formé de deux moitiés se réunissant au milieu de la branche horizontale de U [30].

Pour le transfert, on place l'une des moitiés en position dans le dewar d'hydrogène liquide, l'autre moitié dans le récipient de stockage. Les conditions habituelles d'étanchéité et de mise à l'air par l'intermédiaire d'un compte bulle sont respectées. (Pour les techniques utilisées, voir aussi [28][29]).

Le récipient de stockage est placé et attaché sur le plateau mobile d'un chariot élévateur et était alors soulevé jusqu'à ce que les deux moitiés du tube en U soient de niveau ; on peut alors rapprocher le récipient de stockage du dewar et joindre les deux moitiés du tube en U. On amorce le siphonnage par une légère surpression d'hélium dans le récipient de stockage.

Un robinet permet l'introduction d'hélium ou d'hydrogène dans le dewar. Lorsque le bain a été maintenu sous pression inférieure à une atmosphère, cette introduction permet de procéder à un siphonnage de liquide sans attendre que le bain se soit réchauffé jusqu'à avoir une tension de vapeur de 760 mm de Hg. Des indications de niveau permettant de remplir le dewar sans qu'il déborde, et de savoir à quel moment le recharger, sont obtenues par un dispositif simple (**).

Un tube de monel a paroi mince, de 4 mm de diamètre intérieur, plongé jusqu'au fond du dewar, sert à vidanger l'hydrogène liquide, par siphonnage, dans la sorbonne dont l'aspiration est assez puissante pour évacuer l'hydrogène avec sécurité, le liquide se vaporisant sans retomber.

C - APPORTS CALORIFIQUES ET FUITES THERMIQUES - RESISTANCES DE CHAUFFAGE.

La stabilisation de la température du calorimètre est obtenue en compensant l'apport de frigories dû à la fuite thermique par un chauffage électrique.

Nous avons calculé les puissances de chauffage des différentes parties avec de très larges marges de sécurité pour pouvoir faire varier la température à une vitesse suffisante. Le tableau II-4 donne le détail des apports calorifiques et fuites thermiques dans l'appareil.

(*) Ce sont des manomètres à membrane fonctionnant de façon différentielle entre la pression à mesurer et un vide de référence.

(**) Deux tubes de 2 mm de diamètre intérieur, en acier inoxydable, d'épaisseur 0,1 mm, plongent dans le dewar. L'un descend jusqu'au niveau du milieu de l'enceinte thermostatique, l'autre jusqu'à 10 cm au-dessous du bouchon de styrofoam. Chacun est relié à un soufflet métallique de volume 4 cm^3 environ. Ils sont remplis d'hydrogène sous une pression de 2 atmosphères environ. Cet hydrogène se condense dès que le tube est plongé dans le bain liquide, les soufflets s'affaissent alors commandant l'allumage d'une ampoule de 6 volts.

Tableau II-4

Eléments de l'équilibre thermique des différentes pièces

Pièce	Intervalle de température en °K	Liaisons avec les parties plus chaudes Puissance calorifique échangée (P.C.E.)	Liaisons avec les parties plus froides Puissance calorifique échangée (P.C.E.)
Bloc auxiliaire	18-36	Liaisons avec les pièces à la température ambiante 3 tubes de remplissage : surface de la section des tubes (mm^2) 14 fils conducteurs de courant 4 thermocouples - P.C.E. 4×10^2 watts	Liaisons avec l'enceinte thermostatique 3 pieds supports de 5 cm de long - section 80 mm^2 P.C.E. $1,2\ 10^{-2}$ watts par d°K avec la température du bain Rayonnement P.C.E. $< 5.10^{-4}$ watts par d°K d'écart de température
Ecran thermique	16-34	Liaisons avec le bloc auxiliaire Distance : 5 cm 3 tubes de remplissage - 3 thermocouples 10 fils conducteurs de courant 3 fils de suspension P.C.E. $1,9\ 10^{-2}$ watts par d°K d'écart avec la température du bloc.	Liaisons avec l'enceinte thermostatique Rayonnement par surface de 500 cm^2 P.C.E. 10^{-3} watt par d°K d'écart Liaison avec le calorimètre Longueur : 3 cm 3 tubes de remplissage - 1 thermocouple 6 fils conducteurs de courant 3 fils de suspension - P.C.E. 2.10^{-2} watts par degré d'écart entre les deux pièces - Rayonnement (voir calorimètre)
Calorimètre	15-32	Liaisons avec écran thermique (Voir celui-ci pour les liaisons mécaniques) Rayonnement : surface 200 cm^2 à 40 °K pour 4 °K d'écart $1,2.10^{-3}$ watts à 20 °K pour 4 °K d'écart $1,5.10^{-5}$ watts Pour ce calcul, on prend un coefficient de la loi de WIEN de $5,7.10^{-5}$ ergs.	Liaisons avec l'enceinte thermostatique Fuite thermique en cuivre Longueur : 12 cm - diamètre : 0,81 mm P.C.E. : 5 à 6 . 10^{-2} watts par d°K d'écart entre la température du bain et celle du calorimètre.

Chaque bloc : auxiliaire, supérieur, ou chapeau de l'écran thermique, inférieur, ou bas de l'écran thermique, calorimètre, possède son enroulement chauffant et son thermocouple. Pour éviter les bouchages, chaque tube de remplissage est entouré, à sa partie inférieure, d'un enroulement chauffant. Ces trois enroulements montés en série ne correspondent qu'à 2 fils d'amenée de courant.

Six fils conducteurs auraient suffi en utilisant un retour commun pour toutes les résistances chauffantes. Le risque d'immobilisation de l'appareil par rupture d'une seule soudure nous a détournés de cette solution.

Les thermocouples sont faits d'un fil de constantan, norme "advance" de diamètre 0,254 mm, et d'un fil de cuivre de 0,127 mm de diamètre.

Les fils de cuivre conduisant le courant de chauffage ont aussi un diamètre de 0,127 mm. Deux fils de réserve sont reliés provisoirement au calorimètre.

1/ Remarques sur le tableau II-4

La température de l'enceinte thermostatique est celle du bain ; elle reste comprise entre 15°K et 21°K. Entre 23°K et 293°K, nous avons évalué, graphiquement, la conductibilité thermique moyenne du cuivre à 10 watts/cm/°K, celle du constantan à 0,2 watts/cm/°K, de l'acier inoxydable à 0,1 watt/cm/°K. A 20°K, d'après Berman [31], la conductibilité thermique de l'acier inoxydable est $2,05\ 10^{-4}$ watt/cm/°K.

Bloc auxiliaire : A l'équilibre, par le seul jeu des apports de calories le long des liaisons avec la température ambiante, sa température aurait toujours dû être supérieure de quelques degrés à celle du bain, ce qui aurait évité les condensations parasites dans les tubes de remplissage. Du fait, probablement, de contacts thermiques imparfaits, par exemple des fils conducteurs de courant, l'écart de température entre bain et bloc pouvait s'annuler. Un chauffage permanent était donc nécessaire.

L'écran thermique : Isolé du bain thermostatique, en bon contact thermique avec les liaisons venant du bloc auxiliaire, il reçoit les calories non retenues par celui-ci, et sa température avait tendance à augmenter légèrement en l'absence de chauffage (de l'ordre du dizième de degré par heure).

A 20°K on a adopté les valeurs suivantes des conductibilités thermiques :

cuivre	:	55 watt/cm/°K
constantan	:	0,09 watt/cm/°K
acier inoxydable	:	$2,05\ 10^{-4}$ watt/cm/°K

L'écran thermique, dans les évaluations, est supposé à une température de 4°K au-dessus de celle du calorimètre.

Calorimètre : La fuite permet d'établir un gradient de température de signe constant entre le calorimètre et les parties de l'appareillage à température ambiante.

2/ Définition des enroulements chauffants.

Les considérations précédentes définissent les puissances minima de chauffage. Les puissances maxima seront beaucoup plus élevées.

En effet, on veut réaliser des vitesses de montée de température de plusieurs degrés par heure aux températures de travail les plus élevées, de l'ordre de 40°K.

Autour de 40°K, la capacité calorifique du cuivre est de 0,25 calorie/°K, celle du plomb de 0,06 calorie/°K.

Le calorimètre contient 84,2 cm^3 de plomb et 48 cm^3 de cuivre, sa capacité calorifique autour de 40°K est donc de 180 joules.

En tenant compte des capacités calorifiques supplémentaires du néon, des fils, etc, et des fuites thermiques, on voit qu'une puissance de chauffage de l'ordre du watt doit être installée.

Le tableau 5 donne en joules les capacités calorifiques à différentes températures des autres pièces.

Tableau II-5

	20°K		30°K	50°K
Bloc auxiliaire 35 cm³ de plomb, 54 cm³ de cuivre	24,5	34,2	44	88
Bloc supérieur de l'écran 130 cm³ de plomb, 100 cm³ de cuivre	84	117	138	229
Bloc inférieur de l'écran 100 cm³ de plomb, 133 cm³ de cuivre	60,5	94,5	122	233

Il faut donc aussi des puissances de chauffage de l'ordre du watt pour élever la température de ces autres pièces avec la vitesse souhaitée.

Le cas des tubes de remplissage est particulier. On veut les maintenir à une température un peu supérieure à celle du calorimètre, même à son voisinage immédiat. Or, chaque tube a une conductibilité calorifique de $3,5.10^{-5}$ watt/cm/°K à 20°K ; ce sont donc des puissances chauffantes de cet ordre qu'il faut développer dans les enroulements.

3/ Réalisation

Pour répondre aux exigences précédentes, les circuits de chauffage dont la figure 10 donne le schéma ont les caractéristiques indiquées dans le tableau 6.

Le choix des résistances et des voltages est fait de façon à ce qu'il n'y ait pas de "trou" dans les intensités de courant réalisables. Nous pouvions à volonté modifier les voltages appliqués car nous nous branchions sur une batterie de 100 éléments de 1,3 volts chacun (*). Nos résistances étaient alimentées ainsi par du courant continu très stable.

(*) Accumulateurs à électrode de nickel et bain alcalin.

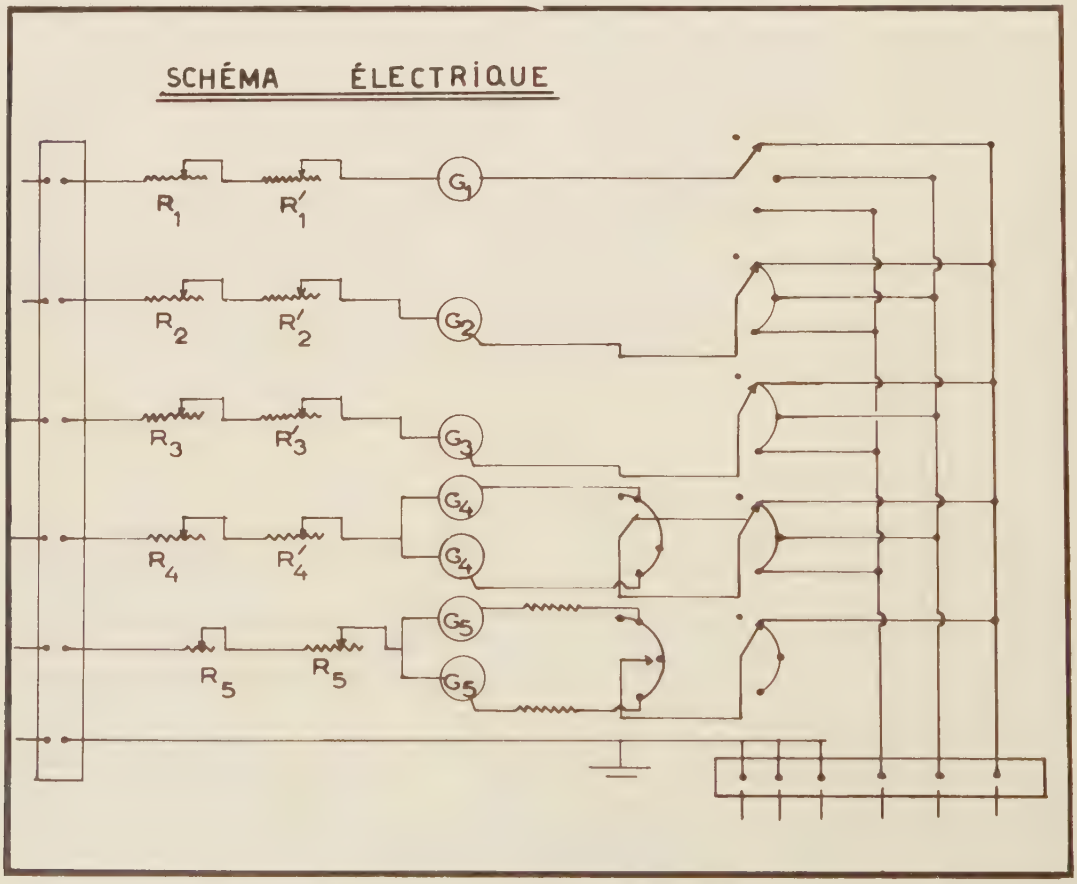

Figure 10 -

Les résistances sont en fil de constantan recouvert d'un double isolement de nylon, de 0,127 mm de diamètre, sauf dans le cas des résistances des tubes de remplissage (0,07288 mm) et de l'enceinte thermostatique (0,4547 mm).

Les résistances, par mètre, de ces différents fils sont respectivement, en ohms :

Diamètre du fil en mm	0,4547	0,127	0,07288
Résistance par mètre	3,14	40	105

D'après Berman 31 , la résistance électrique du constantan diminue d'environ 10 % entre la température ambiante et 20°K. Nous avons enroulé les fils de résistance de façon bifilaire, c'est-à-dire après les avoir repliés sur eux-mêmes. De cette façon, l'arrivée et le départ du courant sont côte à côte , et aucun champ magnétique ne peut se développer, ce qui, du reste, n'aurait pas été important pour les applications présentes.

Ces fils sont enroulés (*) sur les pièces préalablement enduites du vernis 7031 général Electric et recouvertes de "Lens paper" enduit de vernis. Après enroulement, une nouvelle couche de vernis assure l'adhésion. On termine par un séchage prolongé à l'étuve, aux environs de 100°C. Le diamètre du fil choisi, et le pas de l'enroulement assurent une couverture aussi uniforme que possible des surfaces à chauffer (voir fig. 6).

Les résistances chauffantes sont, au dernier moment, recouvertes d'une mince feuille de cuivre poli, destinée à former miroir et à diminuer les échanges par rayonnement entre les différentes parties de l'appareillage.

Tableau II-6

Pièce	Résistance de l'enroulement chauffant en ohms	Résistance des potentiomètres de réglage gros et fin	Voltage appliqué 46,8 v		Voltage appliqué 7,8 v		Voltage appliqué 1,3 v	
			Puissance	Courant	Puissance	Courant	Puissance	Courant
Calorimètre	2 000	10 000 500	1,1	23	0,030	3,9	0,0009	0,65
Bloc supérieur (Chapeau de l'écran)	360	5 000 500	5,6	150	0,32	22	0,005	3,5
Bloc inférieur	600	5 000 500	3,6	80	0,1	13	0,002	2,1
Bloc auxiliaire	840	5 000 500	2,75	60	0,076	10	0,0021	1,6
Tubes de remplissage	15 avec en série 1 300 ou 100 ohms	3 000 200			10^{-1}	80	15.10^{-4}	10
Enceinte thermostatique (*)	500		4,4					

(*) Nous nous sommes très peu servis de cette résistance bien qu'elle permette, en principe, de réchauffer le bain thermostatique rapidement.

D - APPAREILLAGE DE MESURE DE PRESSION ET DE TEMPERATURE.

1/ La température du calorimètre est donnée par la pression totale du néon ordinaire qui pouvait varier entre 0,05 cm de Hg et quelques atmosphères et était limitée soit par la quantité d'échantillon , soit par l'appareillage : robinets Hooke dont l'étanchéité n'est pas garantie au-delà de 14 atmosphères . Au cours de nos expériences nous n'avons pas dépassé la pression de 3 atmosphères.

Le réservoir du thermomètre à vapeur de néon est creusé dans le calorimètre, qui est aussi symétrique que possible. Le contact thermique entre thermomètre et calorimètre ne soulève aucune difficulté dans cette construction.

Jusqu'à une pression voisine de 1 atmosphère, l'adoption de manomètres à lecture directe de niveaux d'huile ou de mercure s'imposait. La seule difficulté était le choix de dimensions limitant les volumes morts, mais permettant une bonne précision de mesure.

(*) Au tour.

Nous disposions au laboratoire d'un cathétomètre Wild dont la précision de lecture est de l'ordre de 1/100 de mm et la hauteur de colonne utile de 1 m. Donc le manomètre à mercure suffit pour la mesure de la tension de vapeur du néon ordinaire puisqu'une précision de 1/100 de mm de mercure aux températures les plus basses auxquelles il était envisagé de travailler correspond à une précision de 1/150 de °K sur la température. On peut espérer même aux basses températures, ne pas être limité en précision par la lecture du manomètre, dont l'amplitude de mesure est de l'ordre de 900 mm.

Il est muni d'un réservoir au-dessus duquel la pression est réglable. De cette façon le niveau des ménisques peut être ajusté à la hauteur voulue.

Ce manomètre est en tube de verre calibré. L'importance de cette précaution pour la fabrication de manomètres de grande précision a été largement discutée dans la littérature [33]. Elle tient à deux raisons, l'une la différence de hauteur de ménisque, provoquée par une différence de section du tube, toutes choses égales d'ailleurs ; l'autre l'effet de prisme qu'un tube de verre présentant des inégalités peut provoquer en certains endroits. Le tube utilisé fabriqué par la maison Corning a un diamètre intérieur de 9,53 mm constant à ± 0,005 mm sur toute la longueur. L'épaisseur du tube est environ 1,50 mm, et nous n'avons pu y relever d'inégalités.

Pour les pressions supérieures à 900 mm de Hg, un manomètre de type Bourdon, construit par Heise (*) et de pression maximum 14,3 atmosphères (200 livres par pouce carré). Les graduations du cadran à raison de 5 par livre, sont espacées d'environ 11 mm de mercure. Elles sont certifiées exactes à 0,1 livre près sur toute l'échelle, par le fabricant, après étalonnage. Donc la précision de lecture est

(*) Heise Newark Connecticut.

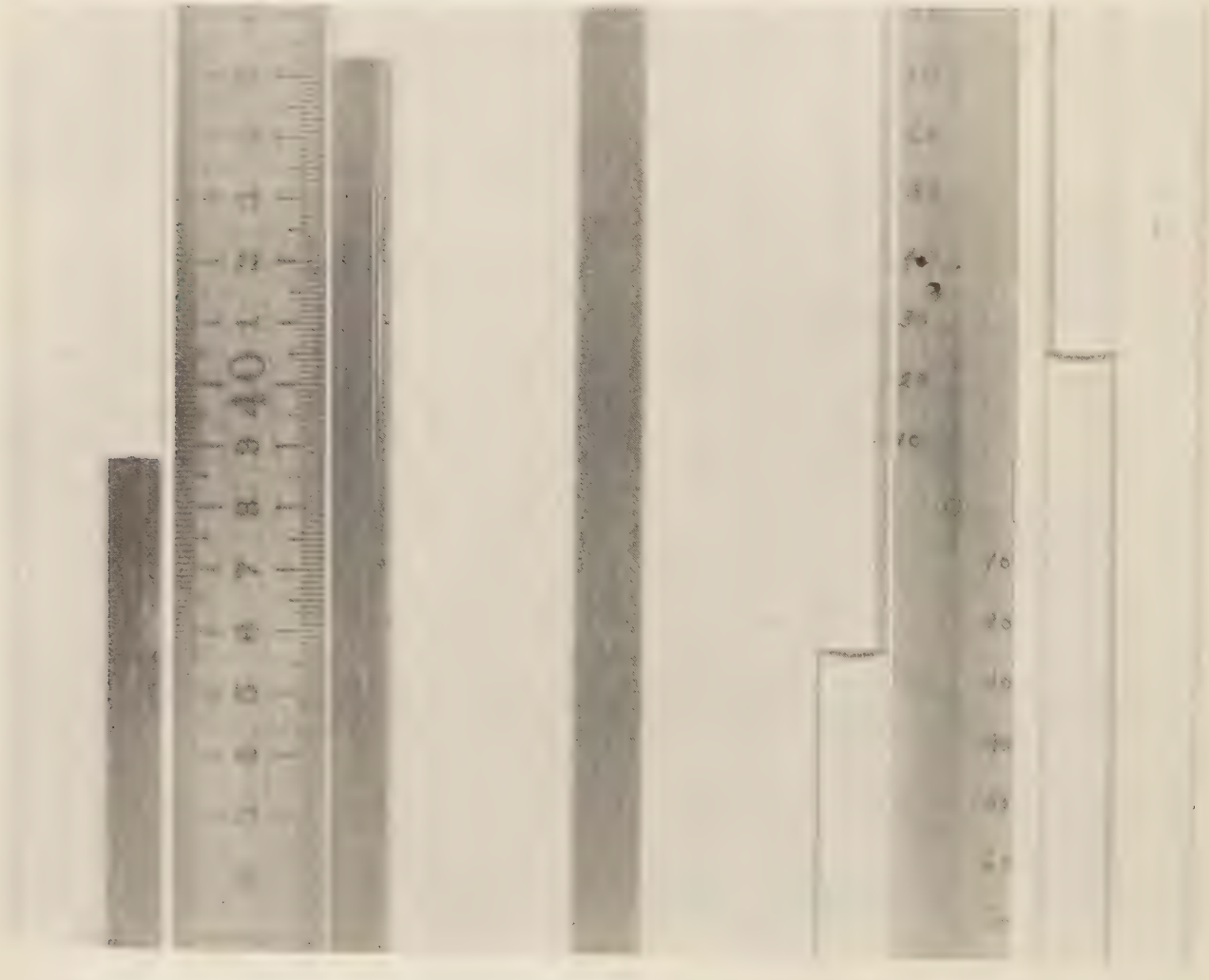

Figure 11 - Aspect des manomètres à huile et à mercure servant aux mesures de différence de pression entre isotopes séparés et de température pour la plupart des points.

de ± 6 mm de mercure. Il est bon de noter que la jauge Heise dont nous nous servons fournit des indications relatives à la pression atmosphérique. Il est possible, pour tenir compte des variations de celle-ci de procéder à la vérification d'un point, grâce au manomètre à mercure, avant toute utilisation (*).

2/ La différence de pression entre échantillons de néon isotopiquement séparés.

Nous escomptions que cette différence varierait en valeur absolue de 0,05 mm de Hg à une dizaine de centimètres de mercure environ. La plus grande précision possible était désirable.

Il aurait été illusoire de vouloir mesurer une différence de pression de 0,05 mm de Hg avec une erreur de lecture de 0,02 mm au minimum. Aussi avons-nous utilisé un manomètre différentiel à huile : le sébacate de dibutyle dont la densité à 20°C est 1/14,50 celle du mercure à 0°C.

La figure 11 montre le manomètre différentiel à huile - et le manomètre à néon ordinaire servant de thermomètre, pendant une mesure.

Le tube de verre utilisé est, comme précédemment, du tube calibré. Le manomètre à huile n'était pas pourvu du réservoir permettant d'ajuster le niveau des ménisques car nous avons craint que le sébacate de dibutyle ne dissolve la graisse du robinet.

En parallèle avec ce manomètre à huile, nous avions disposé un manomètre à mercure permettant :

a) l'étalonnage in situ du manomètre à huile mentionné plus haut.

b) les mesures, au-delà de sa capacité de mesure, soit environ 6 ou 7 cm de mercure.

En fait, cette capacité de mesure se trouve atteinte à une pression un peu supérieure à une atmosphère et il serait préférable d'utiliser un manomètre plus robuste même que le manomètre à mercure. Nous avons, dans ce but, construit un manomètre différentiel à membrane, qui permet de travailler jusqu'aux pressions les plus élevées tolérées par le reste de l'appareillage.

La figure 12 donne le schéma de l'appareil, la photographie 13 le montre et sa légende le décrit.

La pression différentielle à mesurer provoque la déformation d'un soufflet métallique. La mesure de la déformation permet d'évaluer la différence de pression appliquée.

Ce principe a déjà été utilisé avec succès par Kuhn [32] et par Johns [17]. Notre manomètre diffère des leurs par le volume de gaz utilisé que nous avons rendu minimum (2 cm^3 environ), et par le principe adopté pour mesurer la déformation de la membrane pour lequel nous nous sommes inspirés d'autres réalisations [49][50] en abandonnant leur solution qui consistait à amplifier par un "levier optique" le déplacement du soufflet.

La membrane du manomètre transmet son mouvement au noyau d'un transformateur qui se déplace à l'intérieur de l'un des volumes manométriques. Le transformateur (**) leur est extérieur. Il a deux enroulements secondaires et le déplacement du noyau, en le déséquilibrant, permet d'obtenir, au moyen d'un montage simple (fig. 14) un signal électrique qui dépend linéairement de la dilatation de la membrane. A un déplacement du noyau de 4 microns correspond un signal de 1 millivolt. La membrane choisie se dilate de 80 microns pour une différence de pression de 10 mm de mercure entre ses deux faces.

Pour mesurer des différences de pressions de plusieurs dizaines de centimètres de mercure, à 1 % près, comme souhaité, il aurait donc fallu lire des signaux alternatifs de l'ordre du volt avec cette précision. Or ils sont produits par des déformations de la membrane de plus de un millimètre. Nous avons donc préféré choisir une lecture de zéro : après déplacement du noyau du transformateur, nous ramenions le signal à zéro en déplaçant le transformateur lui-même à l'aide d'un micromètre de précision permettant de lire un déplacement de 2,5 microns par division de son tambour. La précision de lecture du zéro du signal est de l'ordre du 1/10 de millivolt donc de 0,4 microns. Les grands déplacements, 1 mm et plus de la membrane, sont donc mesurés à mieux que 1 pour mille près.

Les courbes (fig. 15) d'étalonnage de l'appareil par rapport à des manomètres à huile ou à Hg, montrent que sa sensibilité correspond exactement à ce qui avait été calculé. Sa reproductibilité, par contre, laisse un peu à désirer, au lieu de 1/20 de mm de Hg espéré, nous n'atteignons que ± 1 mm de Hg. Nous avons vérifié que la cause en est uniquement dans la non reproductibilité des déformations de la membrane, lors d'une série de mesures pendant lesquelles le noyau du transformateur était suspendu à la membrane dépouillée de son enveloppe extérieure.

(*) Voir Fig. 20 la courbe d'étalonnage de la jauge.

(**) Modèle 100 SS L de Schaevitz - Camden New Jersey.

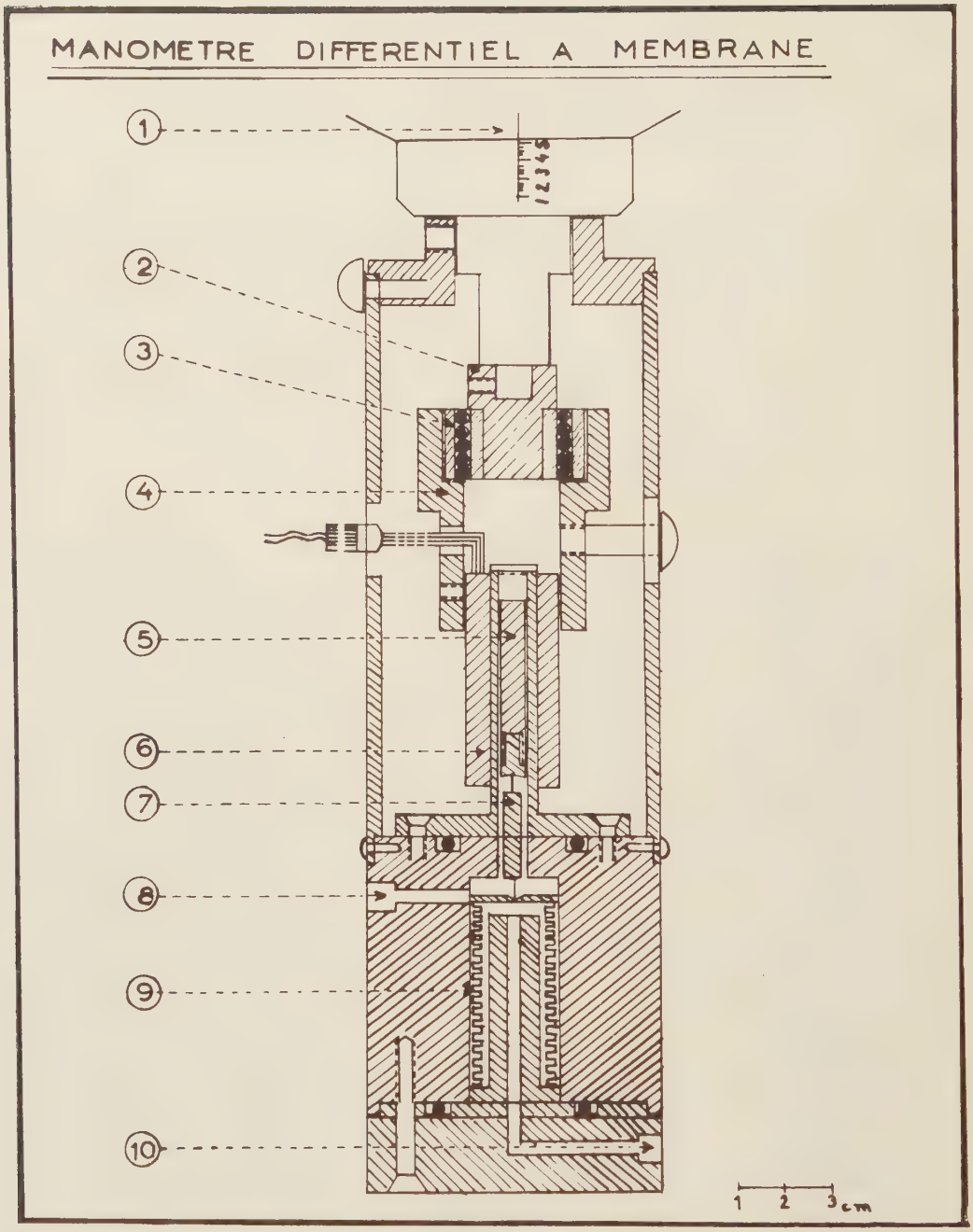

Figure 12 - Manomètre différentiel à membrane

Nomenclature

Repère	Désignation	Repère	Désignation
1	Micromètre de précision	6	Transformateur linéaire différentiel
2	Pièce de raccordement	7	Aiguille de liaison entre membrane et noyau
3	Roulement à billes	8	Entrée de l'échantillon n° 1
4	Pièce de raccordement	9	Membrane en métal Tombac
5	Noyau du transformateur linéaire différentiel	10	Entrée de l'échantillon n° 2

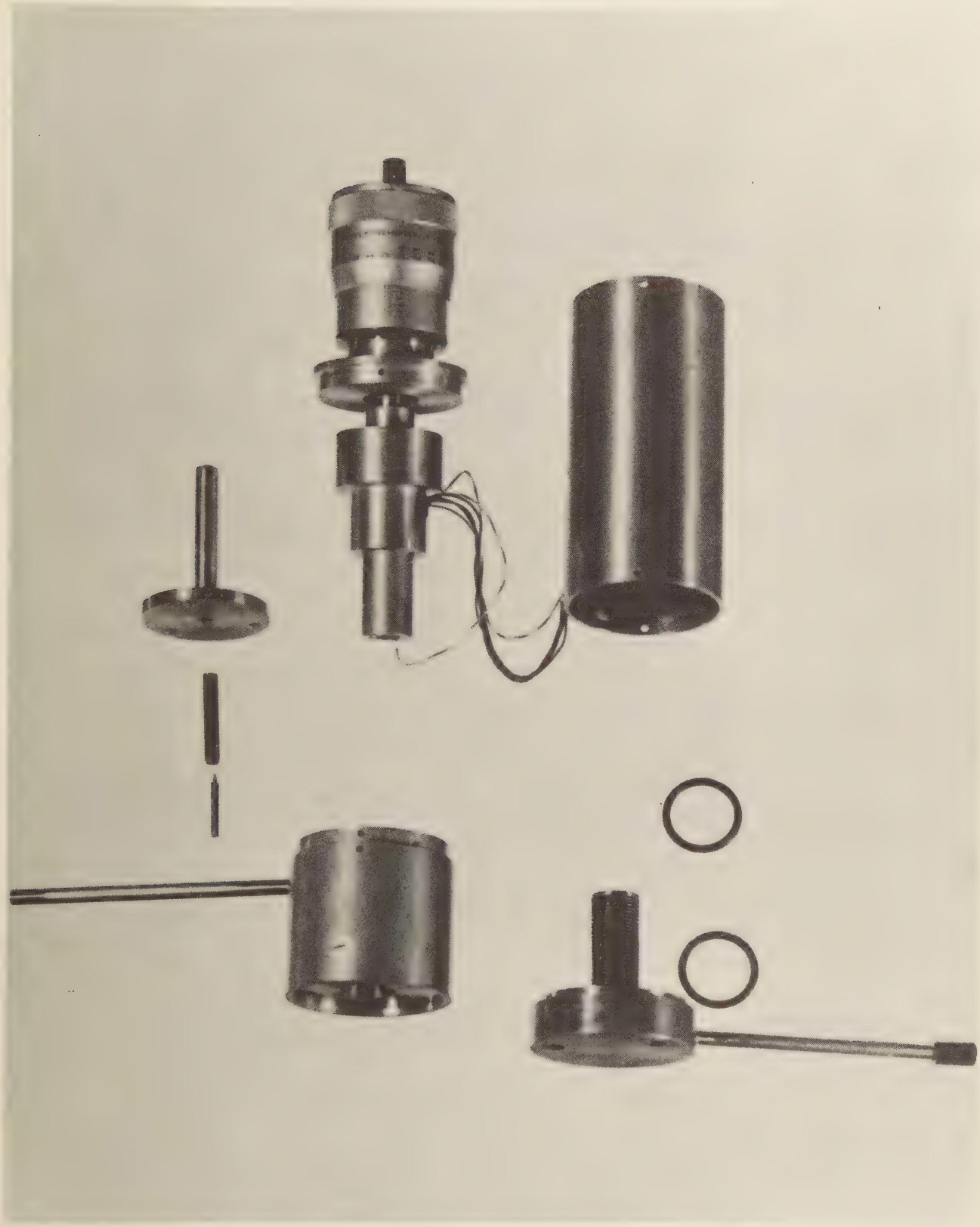

FIGURE 13 -

On voit sur la photographie (3) le manomètre à membrane, surmonté du micromètre, ainsi que, au-dessous l'amplificateur Ballantine, et le rhéostat de réglage (fig. 14) qui sert à rendre minimum le signal de zéro.

La photographie (fig. 13) montre, en respectant leurs positions relatives, l'ensemble des pièces du manomètre.

La membrane compte 26 villosités (*). Une différence de pression de 20 cm de Hg aurait causé une déformation de 1,6 mm. Nous avons laissé un espace libre de 3 mm de part et d'autre de la position d'équilibre de la membrane.

Nous aurions pu choisir une membrane plus souple, donc donnant une meilleure reproductibilité comme celle utilisée par Johns, mais nous avons voulu, avant tout, n'utiliser qu'un dispositif pouvant supporter la pression totale d'un échantillon, sans se rompre. Cet accident aurait conduit à un mélange des échantillons, non nécessairement repéré immédiatement, et fatal, en tout état de cause, à la suite des expériences.

La membrane déplace le noyau du transformateur par l'intermédiaire d'une aiguille à double pointe. Celle-ci, constituée au moyen de deux aiguilles de phonographe assemblées tête-bêche, repose dans de petites cavités soigneusement polies, ménagées l'une dans une pièce en acier inoxydable soudée sur la face supérieure de la membrane, l'autre dans la partie inférieure du noyau du transformateur linéaire différentiel. Ce montage permet à de petits déplacements latéraux de la membrane, lors de sa dilatation, de se produire sans introduire de frottements supplémentaires ni, pratiquement, influencer le déplacement.

Le noyau est mobile dans le tube de laiton avec un jeu suffisant pour éviter les "coincements" et nous avons creusé sur deux génératrices deux sillons de 1/4 de mm de profondeur environ pour éviter tout effet de "piston" de gaz lors du déplacement.

Le transformateur linéaire différentiel pouvait être alimenté sous 60 périodes et 6 volts, à la fréquence du réseau ; donc un transformateur ordinaire fournissait la tension primaire. Des modèles miniaturisés auraient permis d'utiliser des noyaux pesant 1/2 g seulement, au lieu de 6 dans le cas présent, mais une alimentation à 2 000 périodes aurait été nécessaire.

Ce transformateur, blindé, protégé contre l'influence des champs magnétiques pouvait être déplacé de ± 2,5 mm par l'intermédiaire de la tige du micromètre.

Comme celle-ci subit un déplacement hélicoïdal, la liaison du transformateur à la tige ne peut être rigide, car les fils électriques opposeraient une résistance trop grande à la rotation. Un roulement à deux rangs de billes et gorge profonde, de 32 mm de diamètre, permet cette liaison. En prenant soin, pour rattraper les jeux (**), de lire le manomètre en tournant toujours le micromètre dans le même sens, ce montage nous a donné parfaite satisfaction.

Le signal électrique sert à repérer la position du transformateur par rapport au noyau. Le signal minimum est d'environ 6 millivolts, l'amplificateur électronique, modèle 300, fabriqué par Ballantine, servait comme appareil de zéro seulement et répondait parfaitement à nos besoins avec 4 gammes de mesure s'échelonnant de 0,01 volt à 10 volts pour toute l'échelle, graduée en 100 divisions. Donc le 1/10 de millivolt pouvait être estimé autour de la position de zéro, soit en principe le 1/20 de mm de mercure.

(*) Modèle 2010 de la Fulton Sylpher Division (Knoxwille - Tennessee)

(**) Que nous n'avons pas pu mesurer au micromètre.

Nous ne discuterons pas plus loin la précision que nous attachons aux mesures effectuées avec notre manomètre.

3/ Autres manomètres.

Deux manomètres servent à mesurer les pressions totales d'hélium dans l'enceinte thermostatique ou dans de la canalisation des manomètres différentiels, l'un est un manomètre à mercure dont, comme pour le manomètre servant aux mesures de température, le vide de référence peut être renouvelé de temps à autre par le système de pompage général, l'autre est un "Master gauge" de la maison Ashcroft et peut mesurer les pressions jusqu'à 300 livres par pouce carré, soit environ 21 atmosphères.

4/ Les thermocouples sont formés par un fil de constantan norme "advance" n° 30 (d'après la nomenclature B et S américaine, soit 0,254 mm de diamètre) et un fil de cuivre n° 36 (soit 0,127 mm de diamètre).

Chacun de ces fils est isolé par une double gaine de nylon. Ils ont été enduits du vernis n° 7031 de General Electric (utilisé avec le diluant correspondant).

Ce vernis renforce l'isolement, en particulier celui du fil de constantan qui a tendance à s'effilocher, et donne au thermocouple une certaine rigidité évitant la formation de noeuds ou cassures, préjudiciables à la stabilité de sa résistance.

Les soudures du thermocouple sont faites avec de la soudure à l'étain sans flux incorporé, mais en s'aidant d'une solution alcoolique de "rosin" que l'on nettoie soigneusement après. Les fils du thermocouple sont liés ensemble par des fils de nylon, de couleur, de façon à former "un code" d'identification et une fois assemblés ils sont à nouveau couverts de vernis.

Les thermocouples ont une longueur d'environ 2,80 m, et une résistance d'environ 27 ohms. Cette longueur correspond, d'une part aux distances intérieures à l'enceinte thermostatique, d'autre part à la longueur nécessaire pour enrouler plusieurs fois le thermocouple autour de la pièce dont il sert à mesurer la température et à laquelle il est soudé avec du métal de Wood.

Cet enroulement se fait au-dessus de la résistance de chauffage, mais au-dessous de la feuille de cuivre servant de réflecteur thermique.

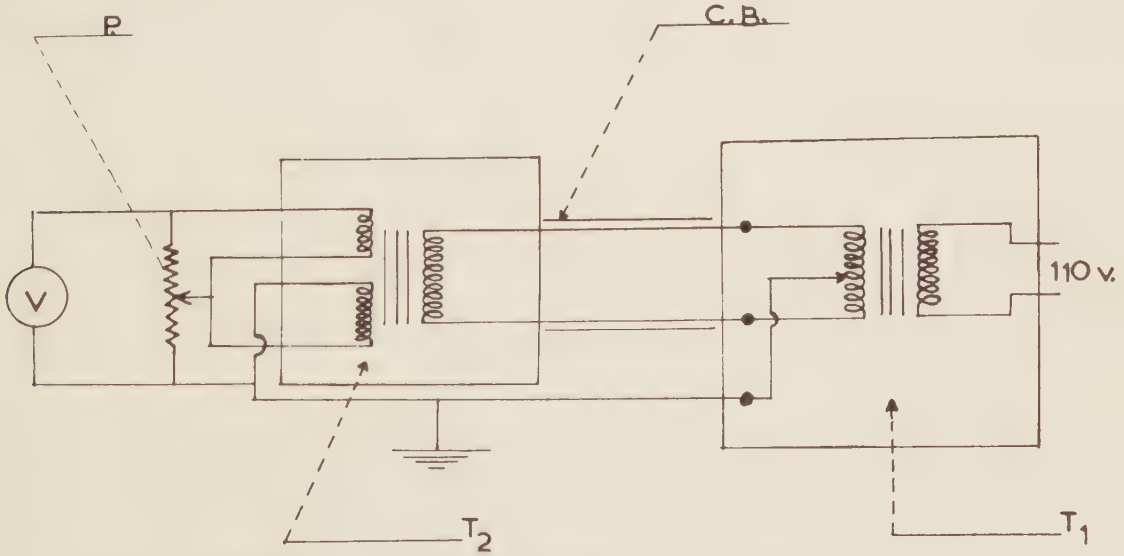

Schéma du montage de mesure du

Manomètre différentiel à membrane.

Figure 14 -

Nomenclature

P - Potentiomètre de quelques milliers d'ohms
C-B - Conducteur blindé
T - Transformateurs 110 volts à 6 volts
(V) Voltmètre électronique Ballantine

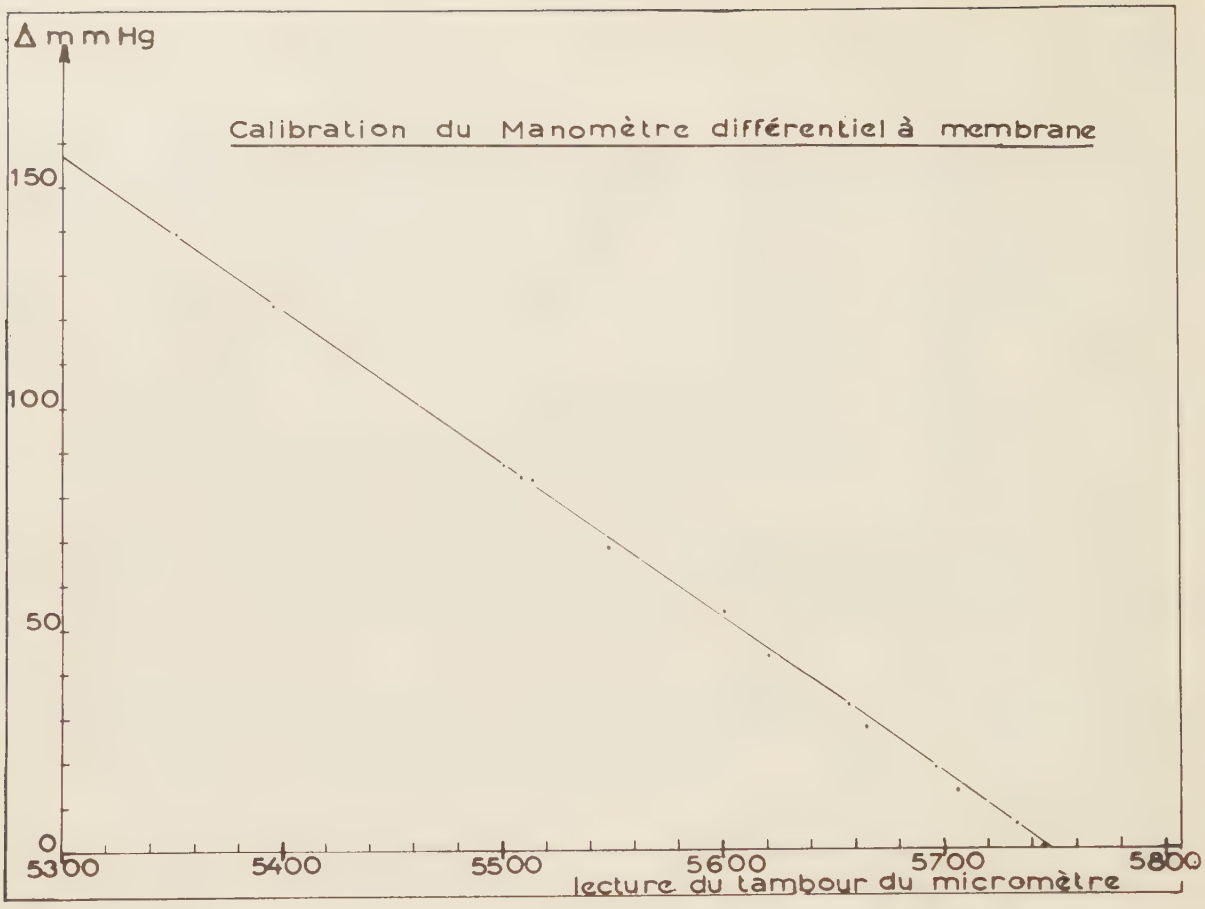

Figure 15 -

Enfin, une certaine longueur de thermocouple est utilisée dans la source froide. Celle-ci est formée par un dewar rempli de glace pilée. La soudure froide des thermocouples plongeait dans de petits tubes de verre remplis d'huile de kérosène baignant dans la glace sur une longueur de 20 cm environ. La glace n'est pas agitée, un siphon, simple tuyau de caoutchouc en partie immergé dans la glace, permet de vidanger de temps à autre l'eau de fusion excédentaire.

Le dewar repose sur la partie supérieure du cadre de montage, derrière le panneau et est visible en haut à droite de la photographie (3).

Lecture des thermocouples.

La sensibilité des couples cuivre - constantan, aux environs de 20°K est de 6 microvolts par degré, au lieu de 50 environ à température ordinaire. Nous disposions d'un double pont de mesure White, construit par Leeds et Northrupt, permettant de réaliser l'équilibre à un microvolt près pour des tensions ne dépassant pas 10 000 microvolts.

Entre 17°K et 273°K, la force électromotrice des couples cuivre - constantan est de 6 150 microvolts environ. Les galvanomètres dont nous disposions nous permettaient d'obtenir des déviations de 15 divisions ou 30 divisions par microvolt à l'aide d'un montage par lequel nous observions, à l'aide d'un télescope dans le miroir du galvanomètre, une échelle éclairée par transparence par un tube fluorescent, placée à 8 m.

Nous pouvions définir à mieux que 1 ou 2 divisions, (distantes de 2 mm), près la graduation de l'échelle coïncidant avec le croisillon oculaire du télescope. Donc les températures sont lues à l'aide des thermocouples avec une précision de l'ordre de 1/50°K.

Ces mesures servent essentiellement à indiquer les températures relatives ; mais, toute indication anormale des thermocouples par rapport à celles des manomètres signale un incident de mesure, par exemple un bouchage.

Les thermocouples sont reliés au pont de mesure par du fil de cuivre n° 20 (diamètre 0,81 mm) sous conducteur blindé, par l'intermédiaire d'inverseurs Leeds et Northrunt (photo 15). La longueur totale des conducteurs était de 4 m environ. Le dispositif d'inversion permet de lire sur l'un ou l'autre des potentiomètres du pont n'importe lequel des thermocouples, et d'inverser le sens de la lecture, ce qui fut utilisé pour contrôler le chauffage initial du calorimètre jusqu'à 45°C pendant le pompage "de nettoyage".

Sortie des thermocouples et des fils de chauffage de l'enceinte sous vide.

La sortie des thermocouples, qui ne doivent pas être coupés, et des fils de chauffage, se fait par une pièce dont la réalisation est inspirée de celle décrite par H.L. Johnston [25]. C'est un bouchon de bakélite dans lequel sont pratiquées des rainures longitudinales de 0,5 mm de profondeur environ. Ce bouchon, légèrement conique, s'enfonce dans l'extrémité du tuyau de sortie des fils que nous avons disposé en Y par rapport à la sortie des tubes de remplissage. Il entre donc dans ce tube en acier inoxydable, dont l'extrémité a été évasée à froid, sans écraser les fils. L'étanchéité est assurée par un picéinage de cire noire à basse tension de vapeur.

Le seul inconvénient de ce montage est la difficulté relative d'extraction du bouchon, l'adhésion due au picéinage étant difficile à vaincre sans chauffer la cire à une température dangereuse pour l'isolement des conducteurs.

FIGURE 16 (Photographie)

APPAREILLAGE ELECTRIQUE ET DE MESURE

Le galvanomètre -

Situé à 8 mètres de l'échelle de lecture, son montage devait être particulièrement soigné. Il repose sur un bâti de cornière fixé dans le mur par l'intermédiaire de deux "sandwichs" de plomb et de cuivre posés sur 4 blocs de caoutchouc antivibratoire. Les 4 blocs inférieurs de 2 x 2 cm, reposent sur la plaque de base du bati. Le galvanomètre est blindé électriquement par une boîte de laiton carrée, fixée par deux vis à la plaque de cuivre supérieure. La partie antérieure de la boîte est noircie pour éviter les réflections parasites dans l'objectif du télescope. Ce dernier est porté par un support séparé, scellé dans le mur.

Les batteries -

Quatre accumulateurs au plomb de 12 volts alimentant le potentiomètre White double sont placés sous la table dans une boîte de bois doublée d'aggloméré de liège. On observe une dérive de quelques microvolts par jour seulement sur les indications du potentiomètre. Un étalonnage chaque matin était suffisant à assurer le fonctionnement correct du pont de mesure.

Masses -

Pour stabiliser le zéro du potentiomètre, le support sur lequel il est posé, la table, le sol sont recouverts de feuilles métalliques mises à la masse. De même, sont mises à la masse toutes les gaines de fils de thermocouples, la boîte du galvanomètre, etc.

Pont de mesure -

On aperçoit à peine derrière lui la boîte contenant la pile étalon et la bobine de self servant à l'étalonnage de son zéro.

Baie de montage -

A partir du haut on voit : dans le premier panneau les inverseurs Leeds et Northrupt placés sur les circuits des thermocouples, dans le second, les appareils de mesure du courant passant dans les résistances chauffantes et les rhéostats de réglage. Le troisième panneau n'a pas été utilisé, la distribution de courant installée sous le panneau ayant suffi.

CHAPITRE III

CONDUITE DES EXPÉRIENCES
PRÉCISION DES RÉSULTATS DE MESURE

L'utilisation de l'appareillage décrit au chapitre précédent conduit a des résultats dont la précision est limitée par les caractéristiques de l'appareillage et par le comportement des fluides étudiés.

I - LA TEMPERATURE

a) La température du calorimètre.

Mesurée par l'intermédiaire de la tension de vapeur du néon ordinaire, elle est connue avec une précision qui dépend :

- de la précision des courbes de tension de vapeur du néon fournies par la littérature,
- de la précision de lecture des manomètres, de leur justesse et des facteurs de correction,
- de la stabilité générale du thermostat et de la valeur des contacts thermiques.

1/ Les courbes donnant la tension de vapeur du néon liquide et solide publiées par A. Crommelin et R.O. Gibson [23] et par F. Henning et J. Otto [24] sont la base de notre étalonnage. Les points donnés par ces travaux ne coïncident pas parfaitement lorsqu'on les porte sur des diagrammes $P = f(T)$ à grande échelle. La dispersion des points expérimentaux de Henning et Otto est relativement élevée, et les points relevés par eux se situent à basse température au-dessous de la courbe de Crommelin et Gibson ; à température élevée ils sont au-dessus, et entre les températures à 22°K et 24°K, ils n'en diffèrent pas de façon significative. Nous avons adopté comme courbe de référence la courbe tirée des points de Crommelin et Gibson parce qu'elle est extrêmement continue et passe bien par les points déterminés par les autres auteurs de Leyde [36].

Nous avons, par un calcul inverse, détaillé en annexe, recalculé les valeurs des pressions du néon normal qu'il faudrait adopter pour que les valeurs de $\mathrm{Log}\,{}^{20}P/{}^{22}P$ en fonction de T, données par Keesom, soient acceptables.

Les points obtenus sont dispersés autour de la courbe de Crommelin et, à notre avis, traduisent la dispersion des mesures de Keesom qui peut atteindre, exprimée sous cette forme, ± 0,06°K.

Nous n'avons pas tenu compte de la variation de la valeur assignée au zéro absolu depuis la publication de Crommelin, cette valeur est en effet passée de -273,09 à -273,16°K. Mais une telle modification change, dans notre domaine de température, les chiffres donnés pour T, de 1/4 000 environ, ce qui est à peine significatif pour les mesures et est totalement négligeable dans le calcul (*).

En résumé, à la correction systématique près que nous venons de mentionner, la courbe de Crommelin et Gibson donne la température absolue à ± 0,01°K près jusqu'à 20°K et ± 0,03°K près au-delà, c'est-à-dire que dT/T est toujours inférieur à 1/1 000 et $d(1/T) / dT$ à 1/10 000.

Nous pensons que si de nouvelles mesures, plus précises que les précédentes, sont faites de la courbe $P = f(T)$ pour le néon normal, nos mesures pourront être exploitées avec leur aide. Nous ne les avons pas entreprises nous-mêmes, bien que nous disposions d'un thermomètre à résistance de platine, en raison de l'incertitude où nous étions sur la stabilité de l'étalonnage de ce thermomètre et la difficulté à en entreprendre, par nos propres moyens, un nouvel étalonnage.

Nous avons relevé une pression du point triple du néon ordinaire de 324,75 mm qui est à comparer

---

(*) Voir annexe F.

à des chiffres s'étalant entre 323,5 mm, pour les mesures de Kammerlingh Onnes et Crommelin [36], et 325 mm pour celles de Otto et Henning [24]. La variation de pression avec la température, dp/dt étant de 130 mm par °K dans cette région, l'accord avec les derniers auteurs, en particulier, est excellent. Remarquons que, comme le montre la figure (17) le palier de température n'est pas parfaitement horizontal. Nous donnerons plus loin nos estimations des valeurs des pressions des points triples de ^{20}Ne et ^{22}Ne.

b) La température des autres pièces de l'appareillage.

Tous les thermocouples donnaient des indications égales à ± 1 microvolt près, lorsqu'ils étaient à la même température - soit azote liquide, soit hydrogène liquide.

La courbe donnant la pression du néon ordinaire en fonction des indications du thermocouple du calorimètre (18) pour l'ensemble de nos mesures, et la courbe donnant, pour ces points les valeurs de $1/T^2$ (19) permettant de calculer la température pour une indication des thermocouples quelconque.

Nous avons rejeté les expériences dont les points représentatifs auraient été aberrants par rapport à ces courbes, tracées à l'aide de l'ensemble des points expérimentaux.

2/ Limite de précision de lecture des manomètres et de leur justesse.

a) Manomètre à mercure.

Il est lu avec le cathétomètre Wild. L'erreur de lecture sur la différence entre les niveaux dans la colonne donnant le vide de référence et dans la colonne communicant avec le fluide thermométrique peut être estimée à ± 0,02 mm, en tenant compte du fait que la lecture est faite de la même façon, par le même opérateur, à ± 0,04 mm si on est moins optimiste et qu'on estime à ± 0,02 mm la précision de chaque lecture du cathétomètre, (ce qui est très pessimiste pour les valeurs relatives au moins). Les corrections dites "de hauteur de ménisque" sont très supérieures à cette erreur.

En effet, malgré les précautions prises lors du nettoyage, du rinçage initial, et du remplissage des manomètres par le mercure, malgré aussi l'emploi du tube calibré les hauteurs des ménisques de mercure dans les deux branches du manomètre ne sont pas rigoureusement égales. Ainsi dans le tableau donnant le calcul complet d'un point (P) voit on que la hauteur du ménisque de gauche est de 1,59 mm et celle du ménisque de droite de 1,44 mm. Les corrections de hauteur de ménisque correspondantes sont de 0,39 et 0,35 mm. Elles ajoutent une incertitude d'au moins 0,01 mm de Hg dans ce cas, et qui peut être, à notre avis, de 0,02 mm lorsque la différence des hauteurs de ménisque atteint 0,4 mm, comme au cours de certaines lectures.

Les corrections que nous effectuons pour tenir compte des valeurs de la température de la colonne de mercure et de celle de l'accélération de la pesanteur sont un peu inférieures à 1/250 de la pression brute lue ; elles ont un grand caractère de certitude. En effet, la colonne de mercure reste à une température sensiblement égale à 20°C - température de thermostation de la pièce - malgré quelques difficultés locales ou transitoires dues, par exemple, à des ouvertures de portes donnant sur l'extérieur.

D'autre part, la définition du mm de mercure comme unité de pression est basée sur une valeur standard de g de 980,665 cm/sec^{-2}.

L'accélération vraie de la pesanteur à New-York - donc vraisemblablement à Brookhaven, qui est situé à moins de 100 km à l'est de New-York, le long de la même côte basse et plate, est de 980,267 cm/sec^{-2}. Par conséquent la hauteur h' corrigée, d'une colonne de mercure "internationale" correspondant à la hauteur h lue au cathétomètre sera :

$$h' = h \cdot \frac{980,267}{980,665}$$

Cette correction d'environ 0,4 pour mille est de beaucoup supérieure aux erreurs de lecture de h ; nous l'avons donc introduite, bien que les corrections qui en résultent sur les mesures de température ne soient, dans un large domaine, pas très significatives.

En effet, pour une colonne de 800 mm de mercure, par exemple, la correction de g portera sur 0,32 mm, alors que les lectures étaient faites comme nous l'avons vu à 0,01 ou 0,02 mm près, sur le niveau de chaque ménisque. Donc la correction peut sembler justifiée, nous verrons dans quelle mesure elle le sera.

b) Manomètre à membrane Bourdon.

La précision de lecture est d'environ ± 6 mm de mercure. La précision de l'étalonnage lui est supérieure et ne la limite pas.

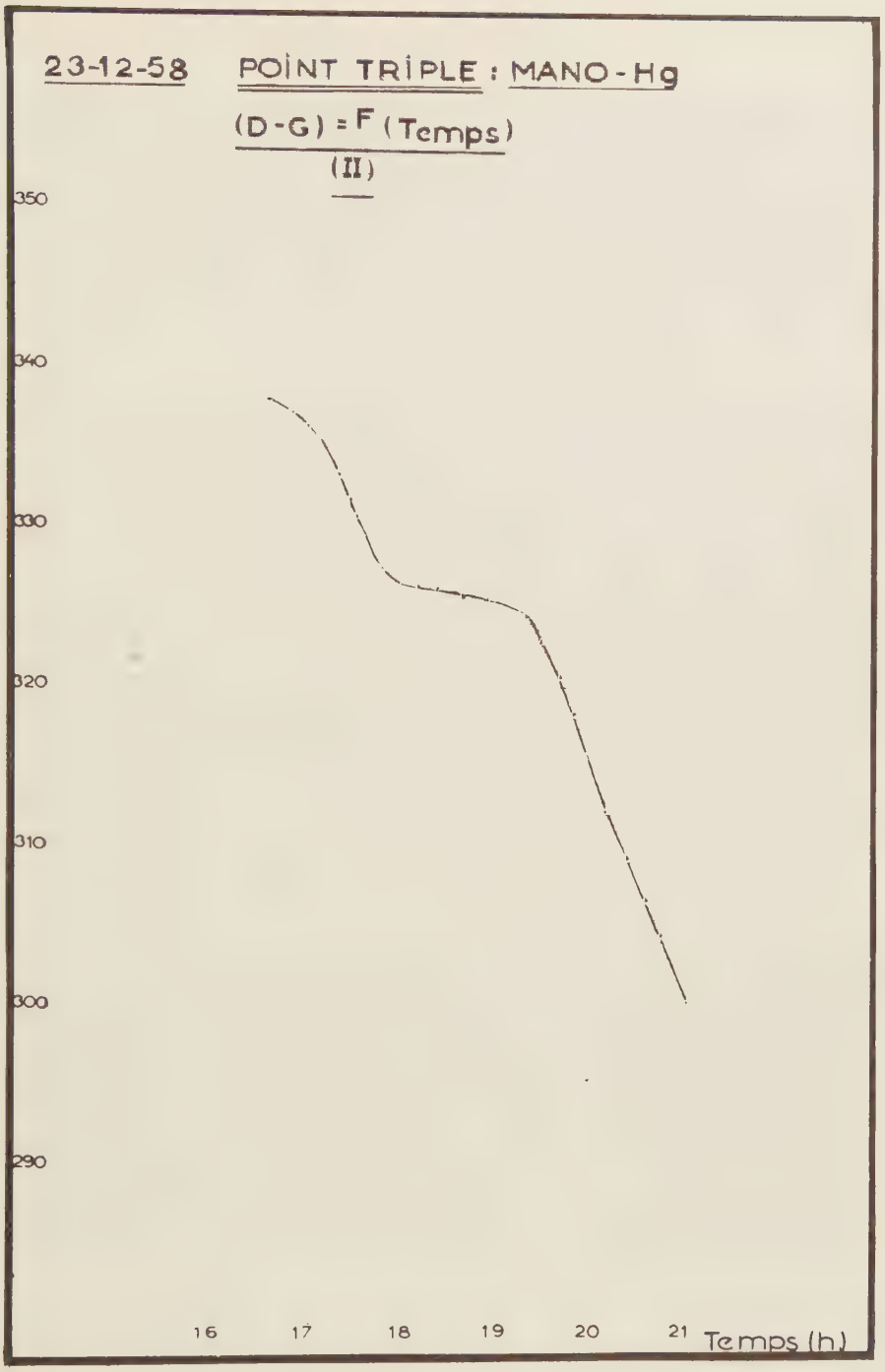

Figure 17 - Courbe donnant la différence des niveaux de mercure dans les deux branches du manomètre mesurant la pression du néon ordinaire en fonction du temps lors d'un refroidissement du calorimètre.
On voit en haut la fin du palier de température du calorimètre correspondant à la solidification du néon 22 dans l'une des enceintes.

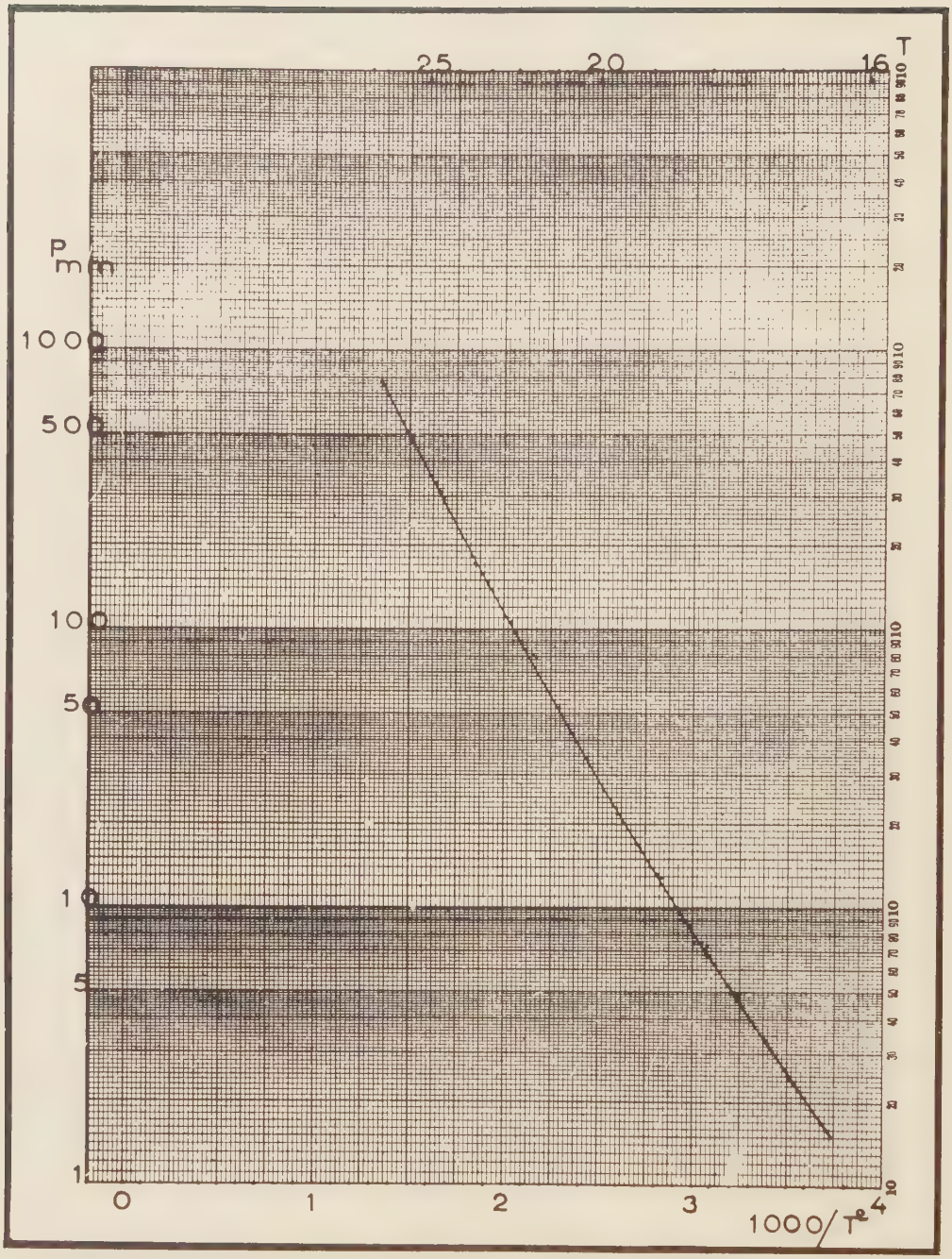

Figure 18 - Courbe de tension de vapeur du néon ordinaire.

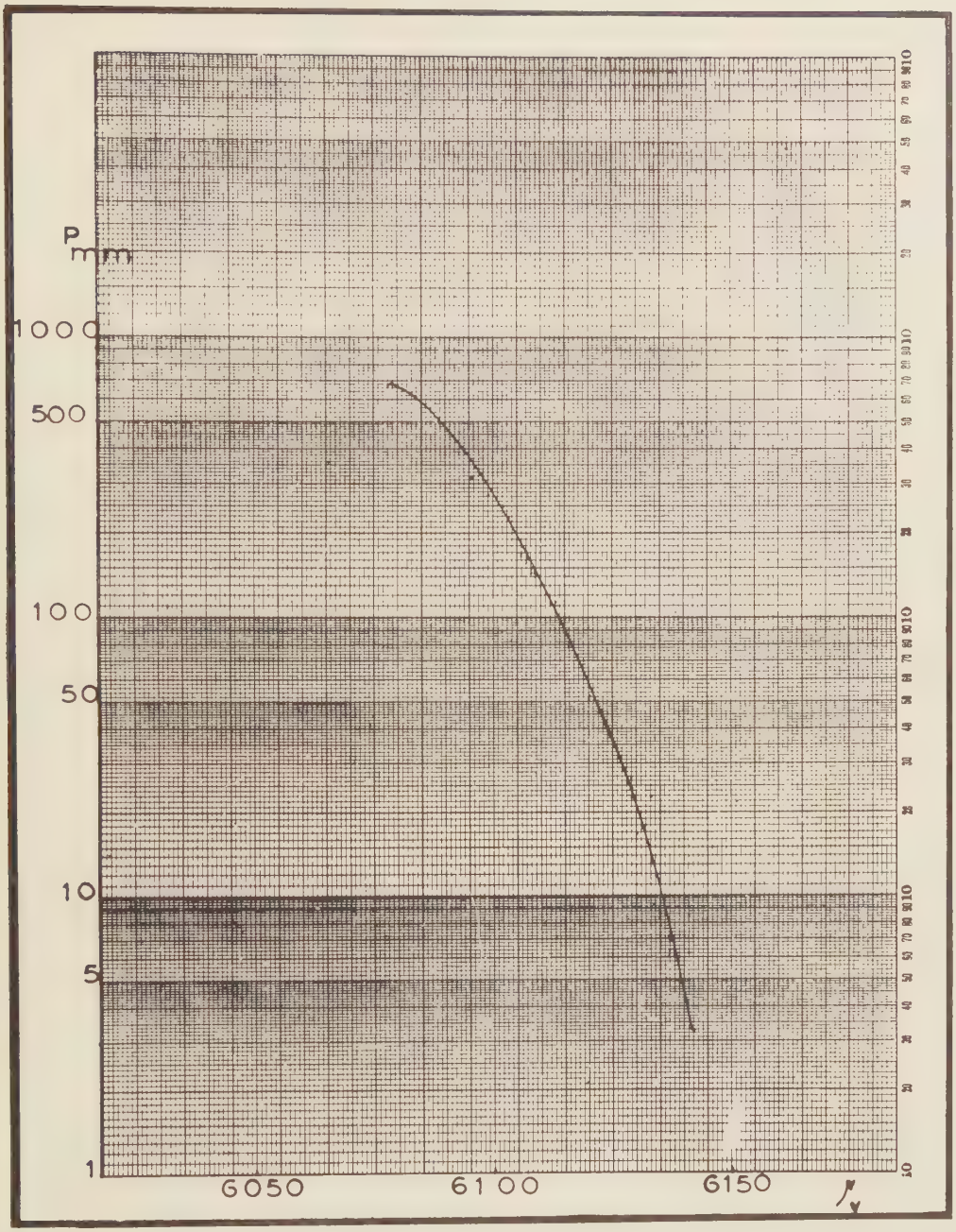

Figure 19 - Courbe de calibration des thermocouples par rapport à la pression de vapeur du néon ordinaire.

Nous ne nous sommes servis de ce manomètre qu'à partir d'une pression totale de 1 035 mm, à la température de 28°, 20°K (point 96,2) température à laquelle $\frac{dp}{dt}$ est de l'ordre de 300 mm par °K.

Nous pensons donc que la lecture des manomètres limite la précision sur le calcul de la température à une valeur de ± 0,02°K absolus pour les températures faibles, c'est-à-dire inférieures à 17°K et pour les températures élevées, c'est-à-dire supérieures à 28,20°.

Pour la région intermédiaire, la comparaison entre les erreurs estimées de lecture qui sont au maximum de 0,04 mm et les $\frac{dp}{dT}$ qui vaut de 4 mm à 230 mm font que la lecture des manomètres proprement dite permettrait d'atteindre une précision variant progressivement entre 0,01°K et $1,7.10^{-4}$ °K.

Dans cette région, nous serons donc limités par les autres facteurs de correction dans notre connaissance de la température.

La transpiration thermique.

Etudiée en détail au chapitre précédent, elle peut donner lieu à une correction de l'ordre de 0,02 mm de Hg aux températures les plus basses et à une correction de 0,005°K sur les points 88,3. Au-delà de 16°42, donc du point 88,3, elle est complètement négligeable.

L'effet de distillation de Rayleigh.

Soit un volume V_o de néon naturel, formé essentiellement du mélange de deux isotopes. Si on en condense une partie dans l'enceinte thermométrique, cette condensation s'accompagne d'un fractionnement isotopique. Il est nécessaire d'évaluer la limite supérieure de ce fractionnement pour savoir si l'on commet une erreur en traitant les tensions de vapeur observées comme si elles se rapportaient à un condensat ayant la composition isotopique du mélange initial.

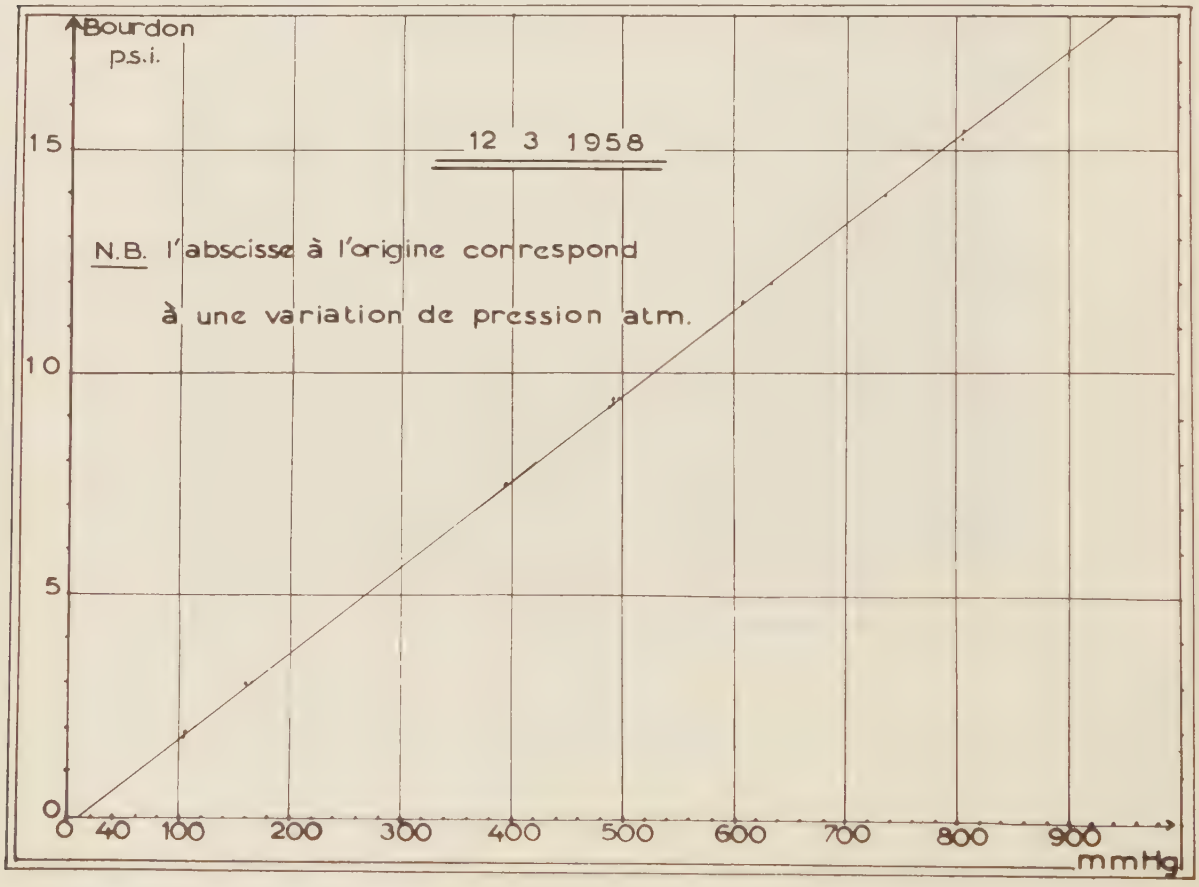

Figure 20 - Courbe d'étalonnage du manomètre Bourdon.

On peut montrer que le fractionnement maximum lors de la condensation d'un volume V de gaz est obtenu en condensant d'abord entièrement le volume initial V_o et en évaporant à nouveau le volume $V_o - V$ de telle façon qu'à chaque instant la vapeur de néon qui se forme soit en équilibre isotopique avec le condensat restant, mais n'ait plus l'occasion de se rééquilibrer isotopiquement avec lui. Ce schéma opératoire est à la limite celui que l'on observe lorsqu'on mesure les tensions de vapeur en commençant par les températures les plus basses. Dans ces conditions, on peut utiliser une formule due à Rayleigh [37],

$$\frac{N}{N_o} = \left(\frac{1 - N}{1 - N^o}\right)^{\alpha} \left(\frac{V}{V_o}\right)^{\alpha - 1} \qquad \text{(III, 1)}$$

pour calculer la composition isotopique, définie par les fractions isotopiques N et 1 - N, dans la phase condensée finale de volume V. Il faut connaitre pour cela le volume initial V_o de cette phase, les fractions isotopiques N_o et $1 - N_o$ initiales et le rapport α des tensions de vapeur.

Pour pouvoir appliquer cette formule, il faut donc connaître $V_o - V$, c'est-à-dire les quantités de néon vaporisées. Elles sont déterminées par les volumes morts et les températures des différentes parties de l'appareillage.

Nous donnons, en annexe (*), le détail des calculs. Ils montrent que cet effet, sur lequel nous aurons à revenir pour l'évaluation des corrections sur la mesure de la différence de pression Δp entre isotopes séparés, ne peut affecter la pression totale du néon ordinaire de plus de quelques dix millièmes, donc l'estimation de la température de plus d'une fraction de millième de °K.

On peut, de plus, estimer relativement improbable le processus de vaporisation décrit ci-dessus, le processus le plus vraisemblable nous paraissant être, lors d'une élévation de température, la vaporisation préférentielle des molécules accessibles sur les surfaces libres de la phase condensée qui se produirait donc avec un fractionnement isotopique limité, puisque l'équilibre entre la composition de cette surface et la masse du condensat n'aurait guère le temps de se produire.

Après la vaporisation, l'équilibre isotopique entre vapeur et phase condensée s'établirait au voisinage de la surface de cette dernière, puis, vu l'extrême lenteur de la diffusion possible du gaz dans l'appareillage, il se stabiliserait. Ce processus conduit à des fractionnements encore plus petits. On trouvera l'évaluation, sur un exemple numérique, dans l'annexe, du fractionnement maximum.

Impuretés.

Le dernier facteur pouvant introduire des erreurs systématiques dans la lecture du manomètre serait la présence d'impureté dans le néon. Le néon dont nous nous servions était spectroscopiquement pur (**). Nous en avons fait l'analyse au spectromètre de masse. Aucune impureté visible n'y était décelable, ce qui limite à 1/20 000 environ la proportion d'impureté résiduelle possible. Aucune du reste n'aurait de sérieux inconvénients thermométriques, l'hydrogène et l'hélium mis à part. Notons enfin, pour être complets qu'une différence de composition isotopique entre notre néon "normal" et celui utilisé par les précédents auteurs devrait être considérable, environ 10 % de la teneur en néon 22, pour, dans les circonstances les plus défavorables, modifier la température lue d'un millième de degré.

Nous avons fait une série d'expériences préliminaires en remplissant de différents échantillons de néon de même provenance et re-analysés par nous, les deux enceintes à échantillons et celle à liquide thermométrique. Les différences de pression observées dans ces conditions entre les pressions des deux enceintes à échantillon sont représentatives des erreurs qui pourraient être introduites à la fois par la présence de quantités non mesurables, d'impuretés non condensables et par les défauts de contact thermique.

L'ensemble des écarts observés dus à ces deux causes d'erreurs est toujours inférieur à 10^{-4} °C puisqu'en effet il s'agit d'écarts de 0,02 mm d'huile entre des récipients sous une pression totale de 22 mm de mercure à un bout de l'échelle et d'écarts de pression de 0,68 mm d'huile pour une pression totale de 1 000 mm de mercure à l'autre.

Notons au passage que la vérification de la tension de vapeur au point triple que nous avons trouvée égale a 324,75 ne peut être comparée avec une précision suffisante aux valeurs de la littérature pour donner un critère valable de pureté, puisque si les écarts observés, bien que non significatifs en température, étaient dus à des impuretés gazeuses, la proportion de celles-ci devrait être de l'ordre du 1/1 000.

(*) Annexe D.

(**) Préparé par la maison Linde, et vendu en ampoules de verre scellées.

3/ Le dernier facteur pouvant influencer la précision des mesures de température est la stabilité du dispositif thermostatique.

Le calcul de l'appareillage exposé au chapitre précédent montre que les échanges de chaleur entre les différentes parties du calorimètre sont très faibles, la stabilité ne devrait pas être limitée par notre montage.

L'expérience nous a tout de même montré que nous ne parvenions pas toujours à maintenir la constance des lectures des indications du thermomètre à l'intérieur de leurs limites d'erreur propre pendant la durée d'une mesure.

Ceci indiquait des fluctuations de température auxquelles on peut assigner deux causes :

a) équilibre de température non atteint avant la lecture,

b) causes accidentelles.

L'examen de la stabilité des résultats pour tous les points retenus montre que les erreurs dues aux causes accidentelles sont certainement beaucoup plus nombreuses et importantes que celles imputables au fait que les mesures auraient été effectuées avant que l'équilibre thermique n'ait été atteint. Ces dernières déterminations peuvent du reste être facilement rejetées.

La preuve de variations accidentelles est que, même lorsque la stabilité de la température était excellente, des variations significatives de Δp mesurées au manomètre différentiel pouvaient se produire.

Il y a évidemment deux raisons possibles à cela, l'une est que, en utilisant un manomètre à huile on dispose d'une sensibilité de détection des variations de pression quinze fois supérieure à celle que donne le manomètre à mercure. Mais étant donné l'identité presque obligatoire des températures des deux enceintes à échantillons qui rend très improbable l'apparition de différence de pressions due à des fluctuations de température, la raison suivante est beaucoup plus vraisemblable. Les fluctuations observées sont dues soit à la vaporisation de minuscules parties de solide condensées en dehors de l'enceinte calorimétrique proprement dite, soit à des inégalités de température variables dans la phase condensée elle-même, solide ou liquide.

La possibilité de dépôts en dehors de l'enceinte a été plus qu'établie. En effet, lors des introductions d'échantillons des bouchages pouvaient se produire dans les tubes de remplissage. Le réchauffage de ces tubes après la mise en froid initiale, sous atmosphère d'hélium, devait être assez lent et les gradients de température s'établissaient difficilement, une fois l'hélium évacué, à leur valeur d'équilibre, Comme aucun moyen de mesure des températures le long des tubes n'avait été prévu par nous et que les enroulements chauffants ne permettent d'élever leur température que dans la partie immédiatement adjacente au calorimètre, il n'est pas possible d'être certain qu'aucun point froid n'existe plus le long des tubes au moment du remplissage, et a fortiori de l'éliminer.

Un dépôt une fois formé est très long à disparaître comme nous l'avons constaté dans le cas de bouchages francs, et nous pensons que ce sont de tels dépôts qui, à l'état solide, peuvent expliquer une partie de la dispersion de nos résultats.

A l'état liquide, la stabilité des mesures était du reste toujours bien meilleure, ce qui s'explique, dans l'hypothèse ci-dessus, par le fait que le liquide s'accumule nécessairement au fond du calorimètre, mais une cause d'erreur supplémentaire s'introduit qui peut devenir prépondérante : l'apport de chaleur par la colonne de gaz n'est pas négligeable et si les contacts des différents tubes avec le bloc supérieur de l'écran thermique et le bloc auxiliaire ne sont pas thermiquement identiques, si d'autre part les enroulements chauffants des tubes sont légèrement différents et apportent un peu plus de calories l'un qu'à l'autre, grâce à la faible conductibilité calorifique du néon liquide, la surface de l'un des échantillons pourra se trouver à une température d'une fraction infime de °K différente de celle de l'autre.

C'est pour l'ensemble de ces raisons que, malgré des stabilités parfois excellentes, nous ne croyons pas que nous aurions pu estimer les températures à mieux que le 1/1 000°K même si les courbes de calibration l'avaient permis.

Pourtant, nos résultats montrent, par exemple, que le 12.12.58 de 15 h 45 à 16 h 13 avant le relevé du point 72-7, la pression totale (•) avait varié de moins de 0,02 mm de Hg, quantité à la limite de signification des lectures.

Ceci correspondrait à une variation maximum de l'ordre de 10^{-4} °K en un temps quatre fois supérieur à celui nécessaire à la mesure. Le néon est alors solide.

(•) de 225 mm de Hg.

Dans le domaine du liquide, on observe de même le 13.12.58, de 17 h 10 à 17 h 45, une variation de pression inférieure ou égale à 0,02 mm de Hg, donc également à la limite de signification des lectures. La pression totale étant de 608 mm, la variation maximum de température correspondante est de 1/20 000 °K. Dans cet intervalle de temps deux relevés complets de points avaient été effectués.

Conclusion.

En résumé, les variations de température du calorimètre sont certainement, pour tous les points retenus, restées largement inférieures à 10^{-4} °K pendant la durée des mesures mais, pour les raisons longuement exposées plus haut, nous pensons que la définition des températures est valable :

à 0,02°K près entre 16,42°K et 17,0 °K
0,01°K près entre 17 °K et 28,20°K
0,02°K près entre 28,20°K et 30,11°K

L'amélioration des courbes d'étalonnage permettraient sans doute, grâce aux relevés des pressions corrigées observées d'améliorer notre précision et de rendre le 0,001°K significatif entre 17°K et 28,2°K.

En d'autres termes, nous pensons que les valeurs des pressions que nous donnons sont exactes :

à 0,04 mm près entre 1,5 mm et 3 mm de pression
à mieux que à 1/100 de $\frac{dP}{dT}$ mm près entre 3,0 mm et 1034 mm de pression
à 6 mm près entre 1034 mm et 1760 mm de pression

Puisque nous donnons nos résultats en diagrammes où les valeurs de 1/T et $1000/T^2$ sont utilisées comme échelle des abscisses, notons que la précision relative correspondante sur 1/T est de $\frac{\Delta T}{T^2}$ et sur $1000/T^2$ est de $\frac{2\,\Delta T}{T^3}$ si ΔT est l'erreur absolue sur T - Ces erreurs sont donc toujours négligeables.

II - LA DIFFERENCE DE PRESSION ENTRE LES ISOTOPES SEPARES.

Effectuée soit à l'aide du manomètre différentiel à huile, soit à l'aide du manomètre différentiel à membrane décrits au chapitre précédent, la mesure de la différence de pression entre les isotopes séparés est plus sensible aux causes d'erreurs que nous avons déjà énumérées que la mesure de la température.

En effet, alors que dp/dT varie grossièrement entre p et p/3 dans l'intervalle de température étudié, $\Delta p/p$ varie parallèlement entre 0,1 et 0,03 environ.

Il sera donc comparable, comme difficulté, d'obtenir une précision de un pour cent sur $\Delta p/p$ et une précision de 1/1 000 de °K sur la température aux environs de 16°K, ou encore de 1/3 000 de °K sur la température aux environs de 30°K.

Les causes d'erreur dans la mesure de Δp se répartissent de façon un peu différente du cas précédent.

Pour l'utilisation du manomètre à huile, la mesure de différence de pression ne se heurte à aucune difficulté de lecture de ménisque : dans les deux branches les ménisques d'huile ont toujours rigoureusement la même hauteur et aucune correction n'est nécessaire.

La densité de l'huile a, au contraire, besoin d'être connue avec précision. Nous l'avons mesurée, de deux façons, d'une part en faisant une détermination pycnométrique, d'autre part en comparant, in situ, les différences de pression mesurées avec le manomètre différentiel à huile (visible sur la figure 2 et la photographie 3) et le manomètre différentiel à mercure (mêmes figures).

A la suite de ces mesures, nous adoptons comme valeur du facteur de conversion des pressions mesurées en millimètres d'huile à 20°C et en millimètres de mercure international ($g = 980,665\ cm/s^2$) à 0°C : 1/14,50 ± 0,05.

L'incertitude peut sembler relativement grande ; cela tient au fait, d'une part que les mesures pycnométriques n'ont pu avoir lieu sous vide et que l'huile n'avait pu être dégazée préalablement que par ébullition, d'autre part que la comparaison directe ne pouvait se faire que par la mesure d'une hauteur de mercure comparativement faible, dont les corrections de ménisque, etc limitent la précision absolue.

Le dégazage de l'huile a été fait in situ après le remplissage du manomètre. La tension de vapeur du sébacate de dibutyle est très faible, probablement inférieure à 10^{-3} microns de mercure à 25°C d'après les données de la littérature [38]. La variation de densité de cette huile avec la température, mesurée dans nos expériences, est : 1/500 entre 20 et 30°C pour l'échantillon utilisé ; la thermostation de la pièce où était le manomètre était assurée à ± 1°C, et son réglage est resté le même à 1°C près pendant l'ensemble de nos mesures.

On pourrait craindre que le néon se dissolve un peu dans cette huile. Nous savions a priori que cette dissolution ne serait pas très importante. D'une part l'hélium ne s'y dissous pas de façon mesurable [39], d'autre part un calcul rapide de solubilité a été fait [40], en supposant que le néon se dissolve en formant avec l'huile une solution idéale, et que sa concentration (prise égale à son activité) dans le sébacate de dibutyl corresponde à une tension de vapeur égale à la pression totale observée. Ce calcul a un caractère très aléatoire, car il suppose extrapolables au-delà de la température critique les courbes de tension de vapeur ; il montre que, dans nos conditions de travail, nous n'aurions pas à craindre la dissolution de plus de un pour cent du volume de chaque échantillon dans le liquide du manomètre. La dissolution n'a très certainement pas atteint cette importance, car elle aurait entrainé une variation de titre de 1 % environ des échantillons, au cours des manipulations, si les quantités dissoutes dans chaque branche du tube en U avaient diffusé dans toute la masse de liquide.

Or même les analyses effectuées après la fin des expériences n'ont, en particulier, pas révélé la présence de ^{22}Ne dans l'échantillon de néon 20. Nous pensons donc que l'on peut exclure une erreur ayant pour origine la dissolution du néon dans l'huile.

On peut ajouter que nous n'avons jamais observé le moindre "dégazage" de l'huile lors de modifications de la valeur de la pression du néon dans le manomètre entre plus de 90 centimètres et quelques millimètres de mercure seulement.

En ce qui concerne le manomètre différentiel à membrane, la courbe d'étalonnage que nous donnons (fig. 15) et qui a été reproduite plusieurs fois dans des conditions analogues montre que dans la région où cet appareil a été utilisé, soit pour la mesure de différences de pression de 30 à 40 mm de mercure, la précision relative limitée par la dispersion des points, devait être de l'ordre de 2 %. Notons que la courbe de calibration était vérifiée dans sa partie inférieure, en pression, avant chaque lecture. La précision de lecture est 20 ou 30 fois supérieure à la reproductibilité.

Les corrections aux lectures que l'on pourrait devoir néanmoins introduire seraient dues aux effets suivants :

Transpiration thermique.

Pas de correction. Il y a en effet compensation des effets entre les deux cellules de mesure, elle serait en tout état de cause presque négligeable.

Distillation de Rayleigh.

Le néon 20 dont nous disposions était presque pur. Les calculs (*) confirment l'intuition qu'aucun fractionnement significatif ne peut se produire et venir altérer la tension de vapeur. Le néon 22 que nous avions contenait encore 30 % de néon 20. Sa teneur pourrait donc être un peu modifiée, dans le sens d'un enrichissement du condensat en ^{22}Ne, par un fractionnement de Rayleigh. Dans nos conditions opératoires, le calcul montre qu'un tel fractionnement ne pourrait, dans les pires hypothèses entacher la mesure des différences de pression de plus de un pour cent.

Impuretés.

Les échantillons dont nous disposions nous ont été fournis par le Dr Bigeleisen et avaient été préparés par diffusion thermique à partir de néon spectroscopiquement pur [41]. De ce fait, des impuretés perceptibles dans le produit initial pouvaient se trouver concentrées dans l'une ou l'autre des fractions isotopiquement enrichies.

Une première analyse au spectromètre de masse révéla en effet la présence d'un peu d'air dans les échantillons. Il fut décidé de les purifier. Le Dr Bigeleisen procéda, avec amabilité, pour nous, à cette opération en faisant passer les échantillons sur un four à uranium porté à 700 ou 800°C qui fixerait l'oxygène et l'azote présent et réduirait éventuellement la vapeur d'eau (fig. 21). L'hydrogène brûlé sur oxyde de cuivre serait retenu sous forme d'eau dans un piège à azote liquide. Des échantillons témoins traités pour l'exemple furent parfaitement purifiés par l'appareil. Après traitement, les échantillons de néon séparés paraissaient purs à l'analyse du spectre de masse. Ils furent introduits dans l'appareil de mesure calorimétrique. Nous eûmes néanmoins la désagréable surprise, dans une première série d'expériences, d'observer des résultats de mesure et un comportement de l'appareillage indiquant la présence

---

(*) cf. annexe D.

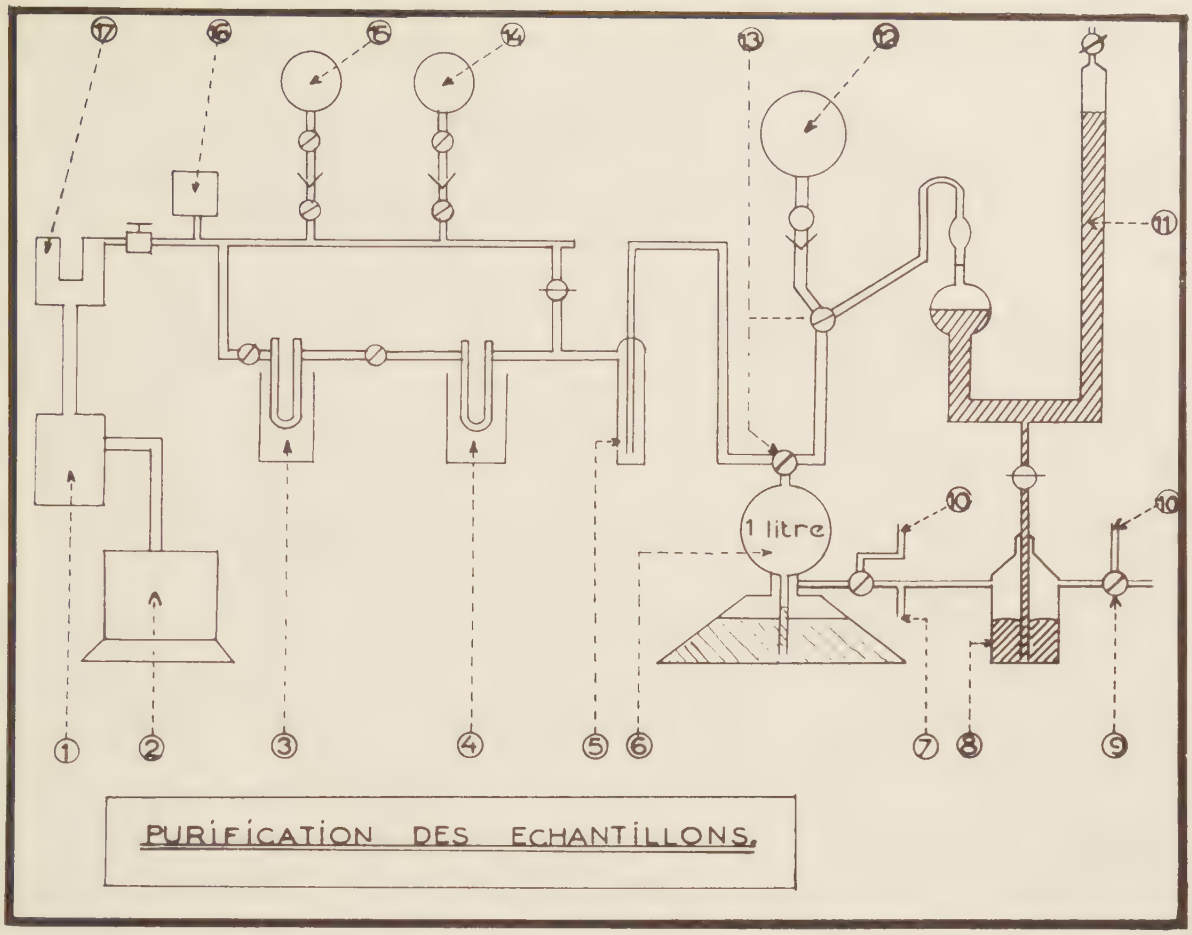

Figure 21 - Purification des échantillons

Nomenclature des pièces

Repère	Désignation	Repère	Désignation
1	Pompes à diffusion de mercure	9	Robinet à 3 voies
2	Pompe primaire	10	Prise de vide possible
3	Four à uranium	11	Manomètre à mercure
4	Four à oxyde de cuivre	12	Résevoir à échantillon purifié
5	Piège à azote liquide	13	Robinet à trois voies
6	Töpler à main à faible volumes morts	14	Ballon à échantillons à purifier
7	Vers poires en caoutchouc pour produire une surpression	15	Ballon à échantillons à purifier
		16	Jauges Philips
8	Réserve de mercure	17	Piège à azote liquide

d'impuretés gazeuses, en petites quantités aux températures les plus basses. Nous procédons alors à une dernière purification dans l'appareil lui-même, en pompant de façon répétée sur les échantillons maintenus à la température du point triple de l'hydrogène, purification analogue dans son principe à celle décrite par C.A. Crommelin [42].

Les anomalies sont mises en évidence par la figure 22 qui montre le groupe de points aberrants obtenus au-dessous de la courbe finale.

Nous pensons qu'il s'agit d'une contamination accidentelle due à de l'hélium subsistant, adsorbé dans la ligne à gaz, malgré un pompage de 48 heures effectué entre les essais sous hélium de l'appareillage de mesure de pression, et sa "mise en néon". Une fraction de ligne ou une vanne a pu être prématurément isolée et retenir ce gaz.

Comme le dépouillement montre que la contamination était de l'ordre du 1/20 000 en volume de l'échantillon de néon 22, il est possible aussi que la présence d'hélium ait été antérieure à l'introduction des échantillons dans l'appareil et que cette faible quantité n'ait pas pu être décelée par le spectromètre de masse dont on sait la faible sensibilité de détection pour l'hélium [43].

Nous pensons qu'après la dernière opération de purification, nos échantillons étaient parfaitement purs.

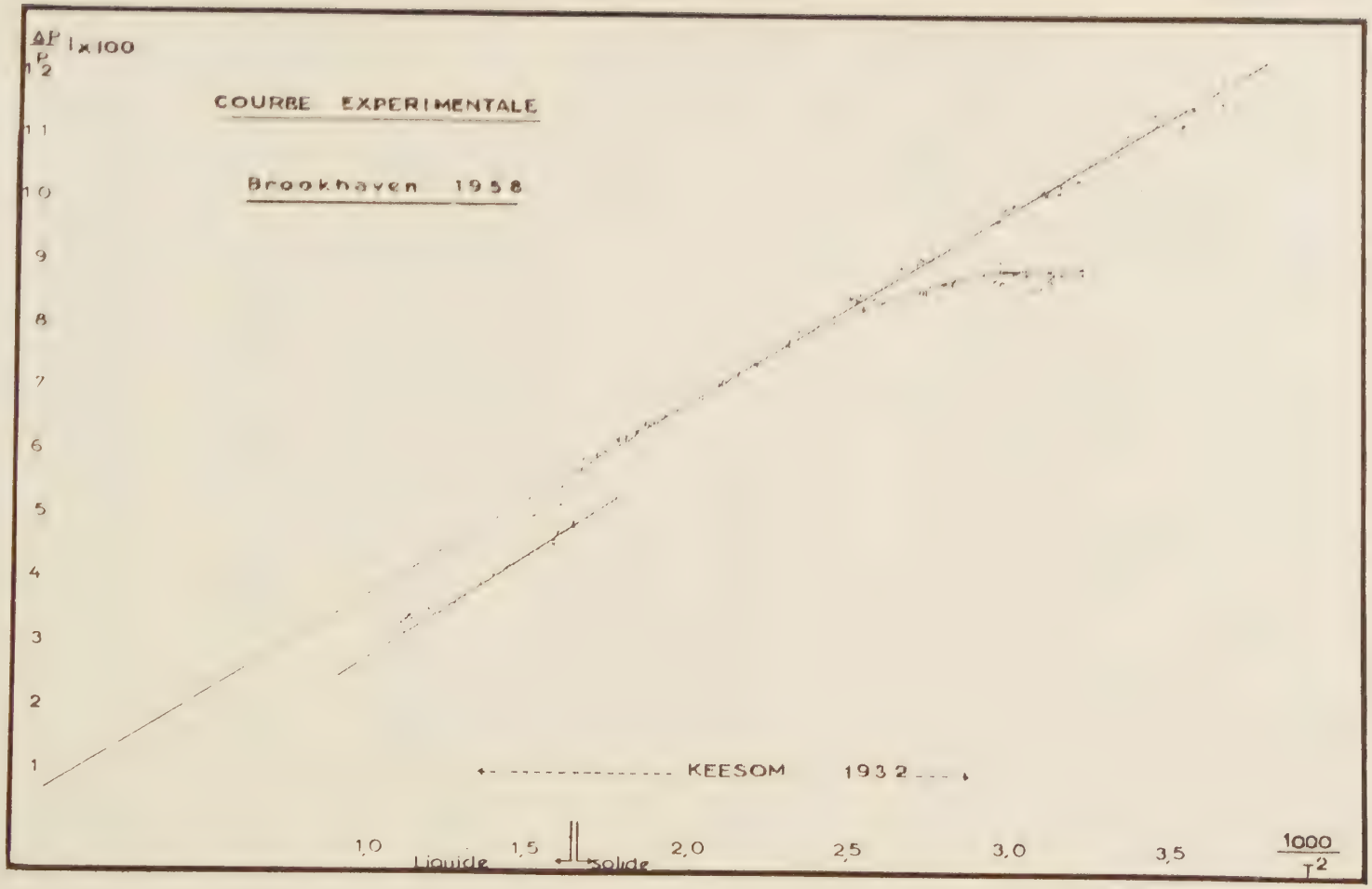

Figure 22 - Courbe expérimentale.

Sur cette figure sont portés les points représentatifs de l'ensemble des points expérimentaux y compris ceux que l'analyse des conditions opératoires a conduit à rejeter. Aucun, bien entendu, n'a été exclu en raison de sa position par rapport aux meilleures valeurs.
L'effet des impuretés d'hélium est visible aux basses températures.
Notons que la dispersion des points aux températures les plus basses correspond à une imprécision de mesure sur DP de l'ordre de $\frac{1}{100}$ de mm de Hg.

Assymétrie thermique de l'appareil.

Avant de commencer les mesures sur les isotopes séparés du néon, nous avons procédé à une série d'expériences au cours desquelles les deux enceintes à échantillons étaient remplies de néon ordinaire.

Après mise au point des techniques de remplissage et de mesure, nous avons constaté une différence systématique des niveaux de l'huile des deux branches du manomètre différentiel, variant de quelques centièmes de millimètre d'huile à quelques dizièmes de millimètre avec la température. La dispersion des mesures est assez grande (fig.23).

Cette différence peut être due à plusieurs causes. Soit une inégalité vraie de température entre les deux enceintes. Mais le calcul montre que l'ordre de grandeur de cette différence devrait atteindre 1/5 000 de °K aux températures élevées pour expliquer la différence de pression observée. En effet $\frac{1}{P}$. dp varie de 1 à $\frac{1}{4}$ environ dans le domaine exploré et les différences observées varient entre $\frac{P}{15\,000}$ et $\frac{P}{20\,000}$ dans la plus grande partie des cas, comme le montre la figure .

Or, étant donné la conduction thermique permise par le bloc de cuivre, on ne peut développer une différence de température de cet ordre que par des puissances de chauffe de l'ordre du 1/10 de watt.

Il est plus probable que l'on observe des inégalités dues à des dépôts se produisant au bord supérieur des enceintes lorsqu'il s'agit de solides ou des inégalités de températures dues aux diverses causes accidentelles déjà énumérées lors de l'étude du fonctionnement du calorimètre, et liées, en particulier, au chauffage des tubes de remplissage.

Dans tous les cas, la correction à appliquer reste inférieure au 1/300 de la différence de pression que nous avons eu à lire lors de nos mesures définitives.

Composition isotopique des échantillons.

Les dernières causes d'erreurs systématiques possibles sont liées aux incertitudes sur la composition isotopique des échantillons de néon utilisés. Le néon 20 dont nous disposions était pratiquement pur ; il contenait moins de 1/1 000 de ^{22}Ne. Une grande imprécision sur la teneur exacte de cet échantillon en ^{22}Ne était admissible, puisque la différence entre sa tension de vapeur et celle d'un néon 20 parfaitement pur ne dépasse pas 1/10 000 aux basses températures, auxquelles entre isotopes complètement séparés, la différence relative des tensions de vapeur est de 1/10.

Mais notre échantillon enrichi en néon 22 contenait seulement 72 % de ^{22}Ne environ. Sa composition devait être connue aussi exactement que possible. Pour la déterminer, nous disposions de spectromètres de masse. Mais ces appareils ne fournissent pas directement des valeurs absolues des compositions des gaz analysés ; comme tous les appareils analytiques de ce type, ils fournissent avant tout des mesures sensibles et fidèles. Pour les étalonner, nous avons procédé à l'analyse du néon ordinaire. Sa composition isotopique a été donnée par : Nier [44] qui adopte les valeurs suivantes des rapports d'abondance :

$$^{21}Ne/^{20}Ne = 282,7 + 0,6 \cdot 10^{-5}$$

$$^{22}Ne/^{20}Ne = 9.703 \pm 40 \cdot 10^{-5}$$

Ces valeurs sont établies en tenant compte des lectures brutes de son appareil et d'une correction pour les erreurs systématiques établie de la façon suivante : des mélanges synthétiques d'isotopes séparés d'argon sont analysés sur le spectromètre de masse servant à l'analyse du néon [45].

L'écart entre les valeurs connues des rapports $^{36}A/^{40}A$ et les valeurs mesurées sert à corriger les résultats de mesure dans le cas du néon ; avant correction Nier obtenait en effet :

$$^{21}Ne/^{20}Ne = 286,4 \pm 0,18 \cdot 10^{-5}$$

$$^{22}Ne/^{20}Ne = 9.936 \pm 3,7 \cdot 10^{-5}$$

Les résultats de nos déterminations, au spectromètre de masse, sur des échantillons de néon ordinaire donnent en moyenne : $^{22}Ne/^{20}Ne = 10\,420 \pm 30 \cdot 10^{-5}$. Cette valeur est à comparer à celles données par d'autres auteurs (*), qui s'étagent entre 10 180 et 10 800 . 10^{-5}, pour se limiter aux publications les plus récentes.

(*) [45].

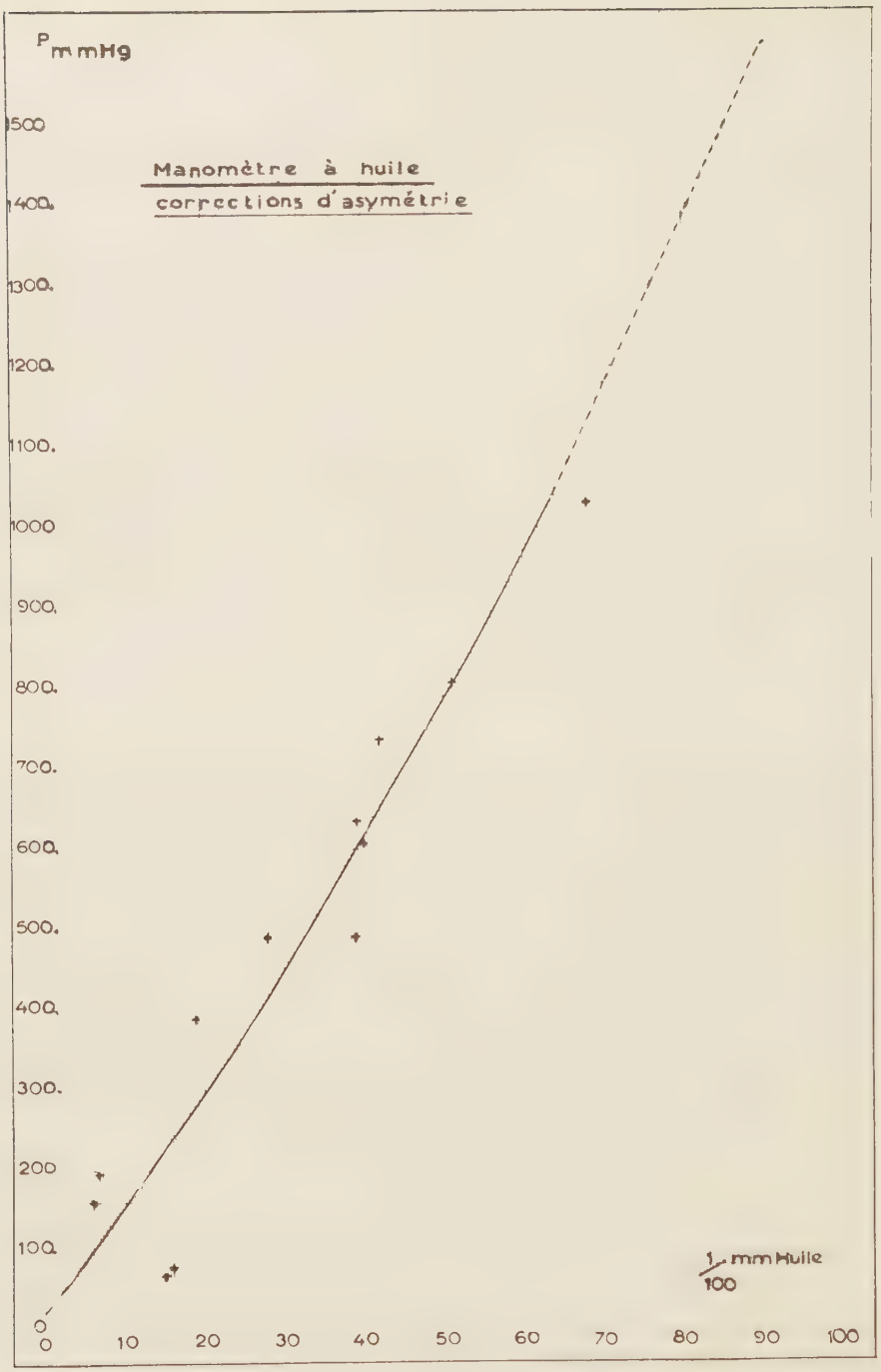

Figure 23 - Correction d'assymétrie.

Ayant rempli le réservoir thermométrique et les deux réservoirs à échantillons de néon ordinaire, on a porté en fonction de la pression totale du néon ordinaire les valeurs relevées des différences de lecture sur les deux branches du manomètre à huile.

De même le rapport $^{21}Ne/^{20}Ne \cdot 10^5$ vaut 296 ± 7 d'après nos analyses. 282,7 est la valeur corrigée de Nier, alors que les estimations comprises entre 280 et 330 ± 10 se trouvent chez les autres auteurs. Il est donc facile de voir que les incertitudes sur les valeurs des teneurs isotopiques seront parmi l'une de nos causes d'erreur les plus importantes.

Finalement nous avons adopté les facteurs de correction suivants pour le dépouillement des spectres d'isotopes enrichis :

$$\text{Rapport } \frac{^{22}Ne}{^{20}Ne} = \text{Rapport observé} \times 0,9309$$

$$\text{Rapport } \frac{^{21}Ne}{^{20}Ne} = \text{Rapport observé} \times 0,965$$

La mesure des rapports est faite à partir de la mesure des heuteurs des "pics" - (fig. 24). Les enregistrements exigent que l'on modifie la sensibilité de l'appareil de mesure suivant l'isotope du néon dont on relève le "pic" ; les "facteurs de shunt" correspondants doivent être appliqués. Ils étaient connus avec une précision meilleure que le 1/1 000 et, du reste, leur constance importe plus que leur valeur absolue puisque les échantillons d'isotopes séparés et de néon normal peuvent être analysés en relevant les pics des mêmes isotopes sur les mêmes shunts. La correction destinée à ramener les valeurs des rapports dans le néon normal aux valeurs de Nier, compense en tout état de cause toute erreur de shunt systématique.

Par ailleurs, nous avons assimilé, pour les besoins du calcul, les échantillons étudiés à des mélanges binaires fictifs d'isotopes.

Pour ce faire, nous avons admis que la tension de vapeur du néon 21, P_{21}, était la moyenne entre les tensions de vapeur P_{22} et P_{20} des ^{22}Ne et ^{20}Ne. Que cette approximation n'introduit pas une erreur mesurable est vérifiable par le calcul suivant

Admettons la formule :

$$\text{Ln}\frac{P_1}{P_2} = \frac{9}{8}\,\frac{\vartheta_1 - \vartheta_2}{T} + \frac{F_1 - F_2}{RT} + \frac{3}{2}\,\text{Ln}\frac{m_1}{m_2} \qquad (I,20)$$

Les masses des isotopes du néon sont respectivement [46] :

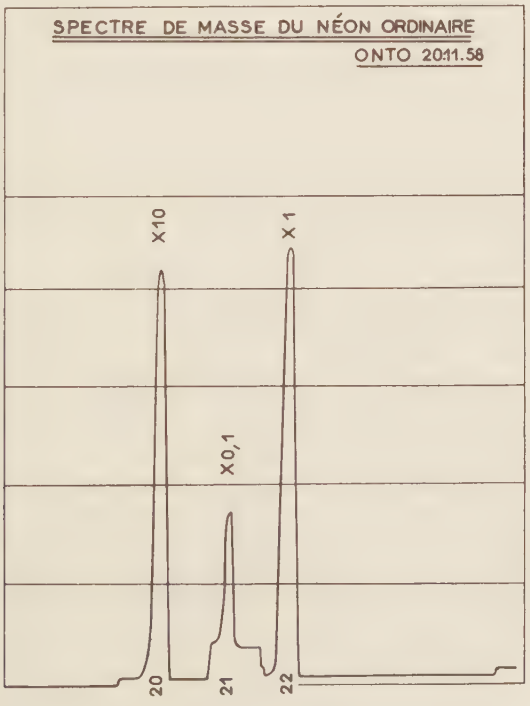

Figure 24 -

Masse du ^{20}Ne = 19 998,7953 ± 15

Masse du ^{21}Ne = 21 000,5209 ± 12

Masse du ^{22}Ne = 21 998,3777 ± 7

Calculons à l'aide de cette formule les valeurs de $\frac{^{20}P_{Ne}}{^{22}P_{Ne}}$ et de $\frac{^{20}P_{Ne}}{^{21}P_{Ne}}$ à une température telle que $\frac{\mathcal{S}^{20}Ne}{T}$ = 3,15. Il vient :

$$\frac{P_{^{20}Ne}}{P_{^{22}Ne}} = 1,0678 \qquad \frac{P_{^{20}Ne}}{P_{^{21}Ne}} = 1,0326$$

On voit que l'erreur commise sur la tension de vapeur de l'isotope ^{21}Ne pur en l'assimilant à $\frac{P^{20}Ne + P^{22}Ne}{2}$ est inférieure à 2/1 000 en valeur relative. Nos échantillons contenant moins de un pour cent de ^{21}Ne et les différences de pression à mesurer étant de plusieurs pour cent des valeurs des tensions de vapeur, cette approximation est parfaitement justifiée. Nous verrons par la suite qu'elle l'est d'autant plus que la formule (I,20) permet de rendre compte fidèlement des variations de tension de vapeur relative des isotopes au-dessus du solide.

On remarquera que l'on peut adopter dans le calcul, pour les masses des isotopes, les valeurs approchées 20, 21, 22 sans introduire d'erreur appréciable. Notons au passage que l'adoption simultanée des valeurs exactes des masses atomiques et des abondances isotopiques citées plus haut, conduit à une masse atomique physique de 20,177 pour le néon ordinaire. Les chimistes donnent 20,183. En appliquant le facteur 1,0002788 de conversion de masses atomiques chimiques en masses atomiques physiques, on obtient 20,188.

Il y a entre ces deux nombres une différence résiduelle de 1/2 000 qui correspond à une incertitude de 1/200 sur la teneur isotopique du mélange en ^{22}Ne lorsque l'on cherche à relier les mesures de densité de gaz aux compositions isotopiques suivant la méthode utilisée par Keesom.

En résumé, les résultats des analyses isotopiques des échantillons utilisés dans cette étude sont, après emploi des facteurs de correction indiqués ci-dessus :

Echantillon I - (récipient de gauche de notre appareillage).

^{20}Ne	99,88 ± 0,02 %
^{21}Ne	0,04 ± 0,01 %
^{22}Ne	0,08 ± 0,01 %

Echantillon II - (Récipient de droite de notre appareillage).

^{20}Ne	27,1 ± 0,3 %
^{21}Ne	0,63 ± 0,01 %
^{22}Ne	72,2 ± 0,2 %

Néon ordinaire (gaz thermométrique de notre installation). D'après Nier :

^{20}Ne	90,92 %
^{21}Ne	0,25 %
^{22}Ne	8,82 %

Pour le dépouillement des résultats, nous avons considéré qu'il était justifié d'assimiler ces mélanges ternaires aux mélanges binaires suivants :

Echantillon I	^{20}Ne	99,90 %
	^{22}Ne	0,1 %

Echantillon II	^{20}Ne	27,45 %
	^{22}Ne	72,55 %
Néon ordinaire	^{20}Ne	91,05 %
	^{22}Ne	8,95 %

La différence "efficace" de teneur en ^{22}Ne entre les échantillons II et I est donc de 72,45 % et c'est ce chiffre qui est utilisé dans le tableau donnant le schéma de dépouillement de la mesure de 1 point. (cf. annexe E).

L'ensemble des corrections appliquées aux mesures de spectrométrie de masse n'intervient dans le nombre 72,45 que pour 1,5 environ et l'incertitude sur ces corrections n'est pas supérieure à 20 %.

Lois de Raoult.

Il y a des différences entre les erreurs systématiques des mesures d'abondance isotopique de Keesom et celles des nôtres.

Néanmoins, il n'y a pas lieu de douter des observations de cet auteur sur le comportement de mélanges d'isotopes séparés, mélanges auxquels il a trouvé que la loi de Raoult était applicable.

Il y a des raisons théoriques pour le justifier (*). Même dans le cas des isotopes de l'hydrogène [47], les écarts à cette loi sont suffisamment faibles pour qu'on ne craigne pas qu'en passant au néon, pour lequel les effets quantiques sont plus faibles, ils deviennent plus importants.

Conclusion.

Nous avons calculé les tensions de vapeur des isotopes ^{20}Ne et ^{22}Ne à partir de nos données expérimentales au moyen du schéma de calcul donné dans l'annexe E qui fait intervenir la loi de Raoult en dernière étape. Pour toutes les raisons indiquées plus haut, nous pensons que la précision relative sur les différences $^{20}P - {}^{22}P$, à la validité de cette loi près,

est de 1/100	entre 16,11°K et 20,20°K	soit pour $P_{Ne\ ordinaire} < 1034$ mm Hg
est de 2/100	entre 28,20°K et 29,0 °K	soit pour $P_{Ne\ ordinaire}$ compris entre 1034 et 1185 mm Hg
est de 4/100 à 5/100	entre 29 °K et 30,11°K	soit pour $P_{Ne\ ordinaire}$ compris entre 1200 et 1720 mm Hg

---

(*) [73] [74].

CHAPITRE IV

I - RESULTATS EXPERIMENTAUX - COMPARAISON AVEC LES EXPERIENCES ANTERIEURES

1/ Tensions de vapeur.

L'ensemble des résultats de mesure que nous avons obtenus est résumé dans les tableaux (IV-1 à IV-7) et les courbes (22-25).

Nous donnons les valeurs des tensions de vapeur du néon ordinaire mesurées ; elles permettraient éventuellement de procéder à des corrections ultérieures de température. Nous donnons les valeurs des différences de tension de vapeur observées entre nos échantillons de néon séparés sous la forme $\Delta P/P_N$, et les valeurs des tensions de vapeur des néons 20 et 22, qui sont tabulées ainsi que les logarithmes de leurs rapports. Le schéma de calcul donné en annexe E permet d'apporter toute correction ultérieure aux données du tableau s'il était, par exemple, établi qu'une faible déviation à la loi de Raoult devenait nécessaire.

Les figures donnent les résultats sous trois formes :

a) $\frac{^{20}P - ^{22}P}{P_N}$ en fonction de $\frac{1\,000}{T^2}$ (Fig. 22-25).

Dans ces diagrammes P_N est la tension de vapeur du néon ordinaire - la grandeur portée en ordonnée est le rapport de deux mesures directes. Elle diffère très peu de $\mathrm{Ln}\,\frac{P^{20}Ne}{P^{22}Ne}$. Aux températures élevées la relation I,17 montre que ce diagramme devrait être une droite, ce qui lui confère son intérêt.

b) $\mathrm{Ln}\,P$, ou $\mathrm{Ln}\,\frac{P^{20}Ne}{P^{22}Ne}$, en fonction de $\frac{1}{T}$ (Fig.28-33).

Dans un domaine de température où L_T est constant, la relation I,2 montre que ces diagrammes sont des droites ; d'où leur utilisation, malgré une échelle d'abscisse plus étalée que la précédente.

c) P ou $P_{20} - P_{22} = f(T)$ (Fig. 17-27-30).

Pour comparer nos résultats à ceux de Keesom qui mesurait les différences de pression en fonction de T, il faut se servir d'une courbe $P_N = f(T)$. Nous avons calculé d'abord, dans l'annexe C, la courbe $P_N = f(T)$ de Keesom à l'aide des valeurs données par lui pour $\frac{P^{20}Ne}{P^{22}Ne}$ et $P_{20} - P_{22}$. Les points obtenus sont assez dispersés autour de ceux de Crommelin. Nous pensions que ces derniers avaient été utilisés, car c'étaient les seuls publiés en 1935 et ils avaient été obtenus dans le même laboratoire. Aussi avons-nous préféré ensuite admettre, malgré cette difficulté, les valeurs données par Keesom à la fois pour T et $\frac{P_{20}}{P_{22}}$ et les comparer aux valeurs obtenues par nous. Le résultat est porté sur la figure 25 ; on voit que nos valeurs de $\mathrm{Ln}\,\frac{P^{20}Ne}{P^{22}Ne}$ sont 6 à 7 % plus élevées que les siennes dans le domaine du solide.

L'écart dans le domaine du liquide est plus faible puisqu'il n'est que de 3 ou 4 %.

Il est très difficile d'assigner une origine précise à ces écarts. Les causes d'erreur de nos mesures et la précision que nous leur attribuons ont été abondamment discutées. La publication (1) se prête mal à un calcul d'erreur, car les intermédiaires utilisés ne sont évidemment pas fournis. On peut remarquer toutefois que les auteurs ont apporté des corrections à leurs données entre la publication initiale et la parution des tirages à part qui font que dans la première, la tension de vapeur à 27°K d'un néon contenant x % (en atomes de ^{22}Néon) est donnée par :

Chapitre IV

Le nombre de chiffres donné dans les tableaux est celui fourni par la machine à calculer
Voir au chapitre 3 la discussion de précision de ces résultats.

Tableau IV - 1

Date	Réf.	T	$1/T \times 100$	$1000/T^2$	$\Delta P / P_h \times 100$	$\frac{100 (P_{20} - P_{22})}{P_h}$	$\log_{10} \frac{P_{20}}{P_{22}} \times 100$	$\log \frac{P_{20}}{P_{22}} \times 100$	P_{20}	P_{22}	P_h	Observations portées sur les livres d'expérience
19.12.58	88.3	16,42	6,0901	3,6244	8,4797	11,704	5,348	12,314	1,545	1,366	1,529	Point relevé comme douteux
19.12.58	88.4	16,66	6,0024	3,6030	7,4435	10,274	4,672	10,758	2,010	1,805	1,992	Point relevé pendant un refroidissement.
19.12.58	88.5	16,67	5,9988	3,5985	7,8670	10,858	4,919	11,326	2,045	1,825	2,025	} assez stables
19.12.58	88.7	16,69	5,9916	3,5899	7,9602	10,987	5,014	11,545	2,082	1,855	2,062	
19.12.58	88.6	16,70	5,9880	3,5855	7,8218	10,796	4,918	11,324	2,092	1,868	2,072	
19.12.58	88.8	16,76	5,9666	3,5600	7,5728	10,452	4,740	10,914	2,234	2,003	2,213	
20.12.58	90.2	16,93	5,9067	3,4888	7,8638	10,856	4,946	11,389	2,657	2,371	2,631	stables - puis bougent
20.12.58	90.3	16,96	5,8962	3,4765	7,6600	10,573	4,812	11,080	2,727	2,441	2,701	très instables
20.12.58	90.5	17,10	5,8480	3,4198	7,3485	10,143	4,599	10,590	3,125	2,811	3,097	Pas de remarque - 90.4 est rejeté car pris pendant une baisse de température.
20.12.58	90.6	17,11	5,8445	3,4158	7,3208	10,105	4,597	10,585	3,165	2,848	3,137	
20.12.58	90.7	17,20	5,8140	3,3801	7,6493	10,558	4,674	10,762	3,440	3,080	3,408	Chauffage tube porté à 50 mA
20.12.58	90.9	17,25	5,7971	3,3606	7,3387	10,130	4,598	10,587	3,603	3,241	3,571	Point "bon" 90.8 rejeté car température descend pendant la mesure.
20.12.58	90.11	17,26 p. exc	5,7937	3,3568	7,4442	10,275	4,618	10,633	3,609	3,245	3,576	} Points cités comme "bons"
20.12.58	90.12	17,26	5,7937	3,3568	7,4173	10,238	4,640	10,684	3,622	3,255	3,589	
20.12.58	90.13	17,50	5,7143	3,2653	7,4752	10,318	4,689	10,797	4,534	4,070	4,493	Chauffage un peu rapide
20.12.58	90.14	17,60	5,6818	3,2284	7,1855	9,9180	4,491	10,341	4,958	4,471	4,914	} Pas de remarque
20.12.58	90.15	17,63	5,6721	3,2174	7,1277	9,8380	4,457	10,263	5,085	4,589	5,041	
20.12.58	92.8	17,86	5,5991	3,1350	6,9012	9,5254	4,311	9,926	6,148	5,567	6,096	
20.12.58	92.9	17,89	5,5897	3,1245	7,0419	9,7196	4,399	10,129	6,312	5,704	6,258	
20.12.58	90.17	17,94	5,5741	3,1071	7,0170	9,6852	4,383	10,092	6,583	5,951	6,526	

Tableau IV - 2

Date	Réf.	T	$1/T \times 100$	$1000/T^2$	$\Delta P / P_h \times 100$	$100 \frac{(P_{20} - P_{22})}{P_h}$	$\log_{10} \frac{P_{20}}{P_{22}} \times 100$	$\log \frac{P_{20}}{P_{22}} \times 100$	P_{20}	P_{22}	P_h	Observations portées sur les livres d'expérience
20.12.58	90.16	17,95	5,5710	3,1037	6,9091	9,5365	4,311	9,926	6,614	5,989	6,558	Pas de remarque
20.12.58	90.18	17,96	5,5679	3,1001	7,0327	9,7068	4,405	10,143	6,677	6,033	6,639	
20.12.58	92.10	18,28	5,4705	2,9925	6,8787	9,4945	4,294	9,887	8,572	7,765	8,502	Bon
20.12.58	92.13	18,43	5,4259	2,9440	6,8028	9,3896	4,245	9,775	9,579	8,687	9,499	Stables
20.12.58	92.14	18,44	5,4230	2,9409	6,7682	9,3418	4,221	9,719	9,587	8,699	9,507	
20.12.58	92.1	19,12	5,2301	2,7354	6,3550	8,7878	3,961	9,121	16,267	14,849	16,140	Chauffage assez rapide
20.12.58	92.4	19,14 p. exc	5,2247	2,7297	6,3722	8,7952	3,806	8,764	16,482	15,044	16,353	Courants d'air
21.12.58	94.1	19,14	5,2247	2,7297	6,4242	8,8670	3,998	9,206	16,555	15,099	16,425	Stable
20.12.58	92.3	19,15	5,2219	2,7268	6,2897	8,6814	3,912	9,008	16,575	15,147	16,447	Pas de remarque
20.12.58	92.2	19,15	5,2219	2,7268	6,2771	8,6640	3,904	8,989	16,575	15,150	16,447	
21.12.58	94.2	19,18	5,2138	2,7183	6,2834	8,6728	3,927	9,042	16,923	15,460	16,792	Pas de remarque
21.12.58	94.2	19,21	5,2056	2,7101	6,2994	8,6948	3,918	9,022	17,168	15,687	17,035	
21.12.58	94.4	19,23	5,2002	2,7042	6,3201	8,7234	3,936	9,063	17,452	15,940	17,309	
21.12.58	94.5	19,26	5,1921	2,6958	6,2349	8,6058	3,876	8,925	17,856	16,331	17,720	
21.12.58	94.6	19,98	5,0050	2,5049	5,8864	8,1248	3,651	8,407	29,393	27,023	29,181	
21.12.58	94.7	19,99 p. exc	5,0025	2,5025	5,8565	8,0835	3,634	8,368	29,576	27,202	29,364	
21.12.58	94.8	19,99 p. déf	5,0025	2,5025	5,8481	8,0720	3,628	8,354	29,643	27,267	29,430	
21.12.58	94.9	20,00	5,0000	2,5000	5,8506	8,0755	3,627	8,351	29,736	27,352	29,523	Courant d'air
11.12.58	70.2	20,24	4,9407	2,4410	5,6980	7,8647	3,535	8,140	34,653	31,946	34,411	Calorimètre plus froid que le bain
17.12.58	82.16	20,46	4,8876	2,3888	5,5755	7,6955	3,452	7,949	39,908	36,858	39,635	Pas de remarque, mais chauffage assez rapide.

Tableau IV - 3

Date	Réf.	T	1/T x 100	1000/T²	Δ P / P_N x 100	100 (P_20 - P_22) / P_N	log_10 P_20/P_22 x 100	log P_20/P_22 x 100	P_20	P_22	P_N	Observations portées sur les livres d'expérience
17.12.58	82.17	20,47	4,8852	2,3865	5,5732	7,6925	3,451	7,946	40,109	37,045	39,835	Pas de remarque, mais chauffage assez rapide
17.12.58	82.18	20,48	4,8828	2,3842	5,5206	7,6200	3,418	7,870	40,327	37,275	40,054	Pas de remarque
18.12.58	86.11	20,65	4,8426	2,3451	5,5166	7,6143	3,416	7,870	45,126	41,713	44,821	
11.12.58	70.3	20,87	4,7916	2,2960	5,4278	7,4917	3,358	7,732	51,530	47,695	51,187	
11.12.58	70.4	20,88	4,7893	2,2947	5,4239	7,4863	3,356	7,727	51,773	41,922	51,428	
15.12.58	78.11	21,03	4,7551	2,2611	5,2576	7,2568	3,249	7,481	56,646	52,562	56,280	Pas très stable
15.12.58	78.12	21,07	4,7461	2,2525	5,2424	7,2358	3,240	7,460	58,306	54,114	57,931	Point assez stable
15.12.58	78.13	21,08	4,7438	2,2504	5,2460	7,2408	3,242	7,465	58,516	54,306	58,139	
11.12.58	70.6	21,62	4,6253	2,1393	5,0961	7,0340	3,147	7,246	79,917	74,331	79,417	Pas de remarque
11.12.58	70.7	21,63	4,6232	2,1374	5,0507	6,9712	3,119	7,182	80,357	74,790	79,859	
18.12.58	86.12	21,83	4,5809	2,0985	4,9765	6,8690	3,071	7,071	90,043	83,896	89,493	Pas de remarque
17.12.58	84.3	21,84	4,5788	2,0965	4,9730	6,8640	3,069	7,067	90,664	84,479	90,110	"
17.12.58	84.2	21,87	4,5725	2,0955	4,9440	6,8240	3,050	7,023	90,872	84,709	90,320	"
10.12.58	62.5	22,14 p. exc	4,5167	2,0400	4,8221	6,6558	2,971	6,841	106,355	99,323	105,655	"
10.12.58	62.3	22,14	4,5167	2,0400	4,8512	6,6959	2,989	6,882	106,611	99,520	105,905	"
10.12.58	62.4	22,16	4,5126	2,0364	4,8457	6,6882	2,986	6,876	107,443	100,304	106,733	"
10.12.58	62.6	22,18 p. exc	4,5086	2,0327	4,7961	6,6199	2,955	6,804	108,447	101,315	107,737	"
10.12.58	62.7	22,18	4,5086	2,0327	4,8047	6,6315	2,960	6,816	108,847	101,676	108,133	"
10.12.58	62.8	22,24	4,4964	2,0218	4,7669	6,5796	2,933	6,753	111,728	104,425	111,001	"
10.12.58	62.9	22,25	4,4944	2,0200	4,7700	6,5839	2,937	6,763	112,234	104,893	111,504	"

Tableau IV - 4

Date	Réf.	T	$1/T \times 100$	$1000/T^2$	$\Delta P / P_N \times 100$	$\frac{100 (P_{20} - P_{22})}{P_N}$	$\log_{10} \frac{P_{20}}{P_{22}} \times 100$	$\log \frac{P_{20}}{P_{22}} \times 100$	P_{20}	P_{22}	P_N	Observations portées sur les livres d'expérience
10.12.58	62.10	22,27	4,4903	2,0163	4,7683	6,5816	2,937	6,763	113,307	105,898	112,570	
10.12.58	64.1	22,75	4,3956	1,9321	4,5948	6,3420	2,828	6,511	140,366	131,514	139,574	Pas de remarque
10.12.58	64.2	22,82	4,3821	1,9203	4,4337	6,1197	2,730	6,286	144,879	136,061	144,090	
10.12.58	64.3	22,83	4,3802	1,9186	4,6068	6,3586	2,807	6,463	146,184	136,941	145,357	Courant d'air
10.12.58	64.4	22,86	4,3745	1,9136	4,5403	6,2669	2,794	6,433	147,851	138,637	147,026	
10.12.58	64.6	22,87	4,3725	1,9119	4,5717	6,3101	2,815	6,482	148,710	139,379	147,875	Pas de remarque
10.12.58	64.5	22,88	4,3706	1,9102	4,5806	6,3226	2,820	6,493	148,783	139,429	147,946	
12.12.58	72.2	23,04 p. exc	4,3403	1,8838	4,5278	6,2492	2,786	6,415	160,175	150,220	159,284	
10.12.58	62.1	23,04	4,3403	1,8838	4,5087	6,2231	2,773	6,385	160,288	150,374	159,302	Premier point relevé
12.12.58	72.1	23,04 p. déf	4,3403	1,8838	4,5323	6,2557	2,788	6,420	160,278	150,303	159,385	
10.12.58	62.2	23,06	4,3365	1,8805	4,4367	6,1237	2,726	6,277	161,468	151,640	160,490	Premiers points relevés
10.12.58	64.8	23,16 p. exc	4,3178	1,8643	4,5096	6,2244	2,775	6,390	169,410	158,924	168,472	
10.12.58	64.7	23,16	4,3178	1,8643	4,5070	6,2209	2,774	6,387	169,425	158,944	168,487	
10.12.58	64.9	23,17 p. exc	4,3159	1,8627	4,5191	6,2369	2,780	6,401	169,513	158,999	168,572	Pas de remarque
10.12.58	64.10	23,17	4,3159	1,8627	4,4960	6,2057	2,767	6,371	169,699	159,226	168,762	
10.12.58	64.11	23,17 p. déf	4,3159	1,8627	4,4994	6,2104	2,769	6,376	169,757	159,273	168,819	
17.12.58	84.4	23,60	4,2373	1,7955	4,3447	5,9969	2,671	6,150	208,406	195,975	207,293	Bouge un peu
17.12.58	84.5	23,61	4,2355	1,7939	4,3290	5,9751	2,662	6,129	210,042	197,558	208,925	
17.12.58	84.6	23,62	4,2337	1,7924	4,3296	5,9760	2,661	6,127	210,714	198,189	209,593	Pas de remarque
12.12.58	72.7	23,77	4,2070	1,7699	4,3533	6,0087	2,676	6,162	226,127	212,613	224,917	

Tableau IV - 5

Date	Réf.	T	$1/T \times 100$	$1000/T^2$	$\Delta P / P_N \times 100$	$100 \frac{(P_{20} - P_{22})}{P_N}$	$\log_{10} \frac{P_{20}}{P_{22}} \times 100$	$\log \frac{P}{P} \times 100$	P_{20}	P_{22}	P_N	Observations portées sur les livres d'expérience
12.12.58	72.6	23,77	4,2070	1,7699	4,3471	6,0001	2,672	6,153	226,158	212,661	224,950	Pas de remarque
13.12.58	74.4	24,01 p. exc	4,1649	1,7347	4,2197	5,8244	2,592	5,968	251,222	236,666	249,919	Points difficiles, (car vers le point triple)
13.12.58	74.5	24,01	4,1649	1,7347	4,1869	5,7790	2,572	5,922	251,698	237,227	250,403	
12.12.58	72.9	24,22 p. exc	4,1288	1,7048	4,1720	5,7584	2,562	5,899	276,224	260,400	274,808	
12.12.58	72.10	24,22	4,1288	1,7048	4,1832	5,7739	2,569	5,915	276,324	260,452	274,903	
12.12.58	72.11	24,22 p. déf	4,1288	1,7048	4,1721	5,7585	2,562	5,899	276,364	260,525	274,947	
13.12.58	74.7 fin droite "solide"	24,36	4,1051	1,6852	4,1115	5,6759	2,524	5,812	295,819	279,116	294,324	
12.12.58	72.12	24,49	4,0833	1,6673	3,9863	5,5021	2,445	5,630	313,045	295,905	311,511	Pas de remarque
12.12.58	72.13	24,50 p. exc	4,0816	1,6660	4,0706	5,6184	2,498	5,752	313,270	295,758	311,703	"
12.12.58	72.14	24,50	4,0816	1,6660	4,0767	5,6267	2,546	5,862	313,273	295,534	311,703	"
12.12.58	72.15	24,50 p. déf	4,0816	1,6660	4,1254	5,6940	2,533	5,832	313,711	295,939	312,120	"
21.12.58	94.10	24,61	4,0634	1,6511	3,8199	5,2722	2,342	5,393	329,447	312,159	327,900	"
21.12.58	94.11	24,64	4,0584	1,6471	3,6217	4,9990	2,217	5,105	333,255	316,670	331,771	"
13.12.58	74.8	24,68	4,0519	1,6417	3,4097	4,7062	2,071	4,769	336,817	321,032	335,404	"
13.12.58	74.12	24,68 p. déf	4,0519	1,6417	3,3562	4,6557	2,051	4,723	338,183	322,582	336,787	"
13.12.58	74.9	24,69 p. exc	4,0502	1,6404	3,3883	4,6767	2,078	4,785	337,770	321,985	336,362	"
13.12.58	74.10	24,69	4,0502	1,6404	3,3731	4,6557	2,061	4,746	337,764	322,104	336,362	"
13.12.58	74.11	24,69 p. déf	4,0502	1,6404	3,3623	4,6409	2,055	4,732	337,829	322,211	336,428	"

Tableau IV - 6

Date	Réf.	T	$1/T \times 100$	$1000/T^2$	$\Delta P / P_N \times 100$	$100 \frac{(P_{20} - P_{22})}{P_N}$	$\log_{10} \frac{P_{20}}{P_{22}} \times 100$	$\log \frac{P_{20}}{P_{22}} \times 100$	P_{20}	P_{22}	P_N	Observations portées sur les livres d'expérience
21.12.58	94.14	24,75	4,0404	1,6324	3,3185	4,5803	2,028	4,670	345,000	329,262	343,591	Pas de remarque
21.12.58	94.12	24,75 p. déf	4,0404	1,6324	3,3151	4,5757	2,026	4,665	344,427	329,686	344,018	
21.12.58	94.13	24,76	4,0388	1,6312	3,3147	4,5751	2,025	4,663	345,822	330,065	344,412	Liquide
13.12.58	74.14	25,17	3,9730	1,5785	3,2180	4,4717	1,965	4,527	397,179	379,607	395,606	
13.12.58	74.13	25,17 p. déf	3,9730	1,5785	3,2134	4,4702	1,978	4,555	397,604	379,901	396,020	
16.12.58	80.3	25,54	3,9154	1,5331	3,3536	4,6288	2,050	4,720	451,127	430,331	449,266	Gros bouchage des tubes d'arrivée de gaz juste avant le relevé des points.
16.12.58	80.4	25,55	3,9139	1,5319	3,3507	4,6247	2,048	4,716	451,687	430,884	449,825	
13.12.58	74.15	25,75	3,8835	1,5081	3,0763	4,2461	1,876	4,320	482,136	461,742	480,311	
13.12.58	74.16	25,76	3,8820	1,5070	3,0803	4,2516	1,879	4,327	482,573	462,134	480,744	Pas de remarque
13.12.58	76.4	26,43	3,7836	1,4315	2,9243	4,0364	1,783	4,106	608,137	583,689	605,949	
13.12.58	76.3	26,43	3,7836	1,4315	2,9242	4,0362	1,789	4,119	608,158	583,710	605,970	Pas de remarque
22.12.58	96.1	26.52	3,7707	1,4219	2,9001	4,0029	1,768	4,071	625,979	601,011	623,744	
13.12.58	76.1	26,80	3,7313	1,3923	2,8496	3,9331	1,743	4,013	679,442	652,813	677,059	
13.12.58	76.2	26,81	3,7300	1,3912	2,8483	3,9315	1,730	3,983	680,267	653,616	677,882	
13.12.58	76.5	27,25 p. exc	3,6697	1,3467	2,7496	3,7951	1,675	3,857	781,116	751,572	778,472	
13.12.58	76.6	27,25	3,6697	1,3467	2,7537	3,8008	1,672	3,850	781,453	751,852	778,804	
22.12.58	96.2	28,20	3,5461	1,2575	2,5778	3,5579	1,569	3,613	1038,069	1001,252	1034,774	Points pris avec le manomètre Bourdon pour la pression totale, et à huile pour la pression différentielle.
13.12.58	76.7	28,57	3,5002	1,2251	2,5364	3,5008	1,543	3,553	1147,912	1107,851	1144,327	
13.12.58	76.8	28,66	3,4892	1,2174	2,5208	3,4794	1,533	3,530	1178,861	1137,972	1175,201	
13.12.58	76.9	28,69	3,4855	1,2149	2,5148	3,4711	1,531	3,525	1186,844	1145,766	1183,168	

Tableau IV - 7

Date	Réf.	T	$1/T \times 100$	$1000/T^2$	$\Delta P / P_N \times 100$	$100 \frac{(P_{20} - P_{22})}{P_N}$	$\log_{10} \frac{P_{20}}{P_{22}} \times 100$	$\log \frac{P_{20}}{P_{22}} \times 100$	P_{20}	P_{22}	P_N	Observations portées sur les livres d'expérience
13.12.58	76.10	28,70	3,4843	1,2141	2,5022	3,4537	1,522	3,505	1188,823	1147,891	1185,160	Points relevés avec manomètres Bourdon et à huile.
22.12.58	96.9	29,005	3,4477	1,1887	2,4967	3,4460	1,514	3,486	1295,710	1251,187	1291,725	Point pris à la descente de température
22.12.58	96.8	29,735	3,3630	1,1310	2,4438	3,3730	1,486	3,422	1584,318	1531,039	1579,550	
22.12.58	96.5	29,81	3,3546	1,1253	2,4212	3,3418	1,473	3,392	1605,251	1551,766	1600,464	Pas de remarque
22.12.58	96.4	29,825	3,3529	1,1241	2,4048	3,3193	1,462	3,366	1618,204	1564,650	1613,411	
22.12.58	96.3	29,835	3,3518	1,1235	2,3929	3,3028	1,454	3,348	1624,174	1570,689	1619,387	
22.12.58	96.7	29,90	3,3445	1,1886	2,3757	3,2791	1,443	3,323	1640,121	1586,498	1635,322	Points pris à la descente.
22.12.58	96.6	30,11	3,3212	1,1030	2,3448	3,2362	1,424	3,279	1725,957	1670,264	1720,972	
												Tous les points de cette page sont relevés avec le man. Bourdon et le man. à membrane différentiel, sauf le point 76.10.

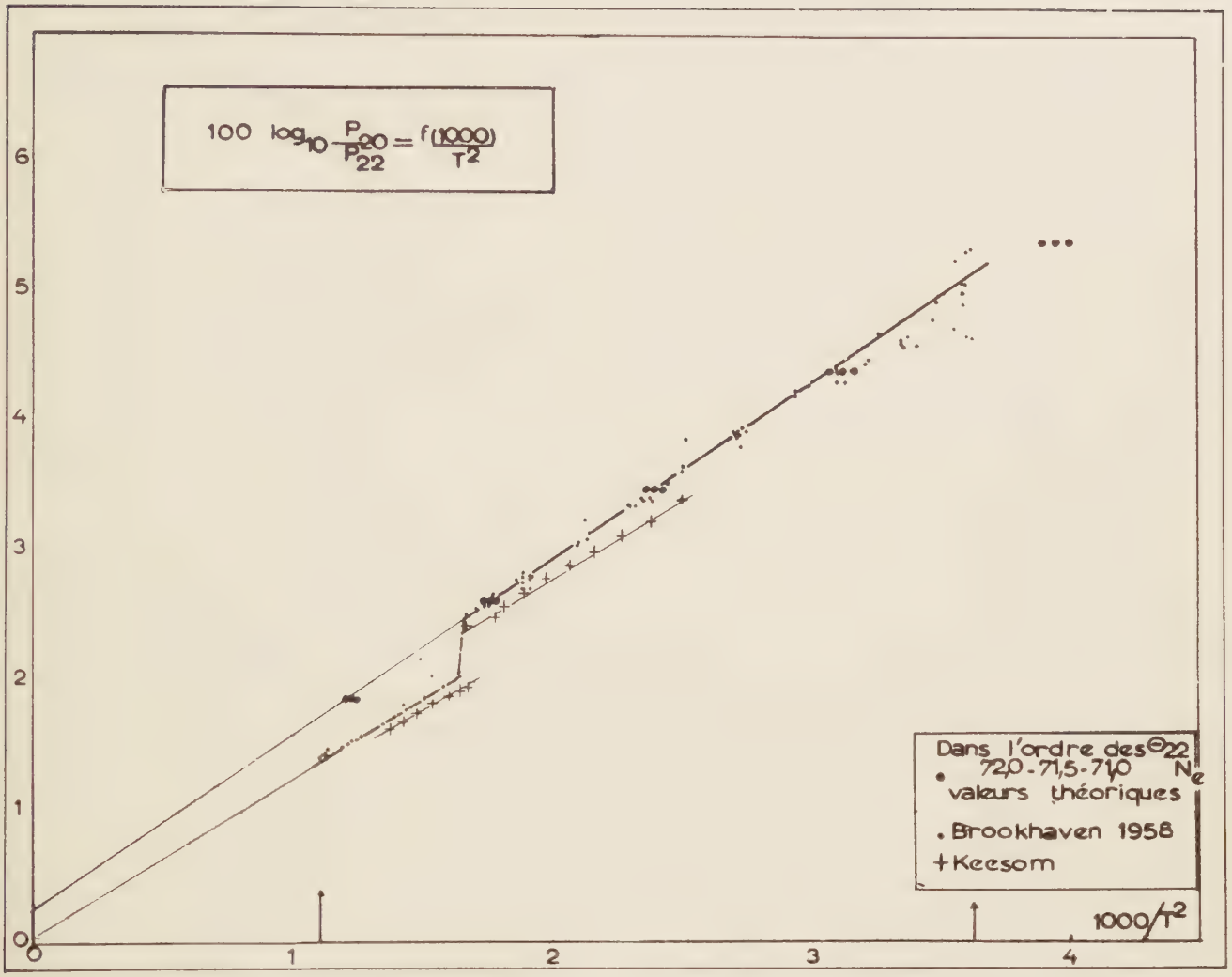

Figure 25 - Résultats expérimentaux définitifs - Comparaison avec la théorie.

Nous avons porté sur la courbe tous les points retenus, en évaluant $\log_{10}\frac{P_{20}}{P_{22}}$ en fonction de $1000/T^2$.

Comme la légende l'indique, nous avons porté aussi les valeurs théoriques obtenues pour le solide avec différentes valeurs de θ .

Nous avons aussi porté les valeurs de Keesom et des valeurs calculées par Bigeleisen suivant une nouvelle théorie non encore publiée (communication personnelle).

$$P_A = P_{20} - 2,704\ x$$

avec : $P_{20} = 72,6$ cm de mercure

alors que dans les tirés à part les formules deviennent :

$$P_A = P_{20} - 2,731\ x$$

avec : $P_{20} = 73,94$ cm de mercure

L'écart entre les deux formules était dû à une correction ajoutée entre temps aux lectures de température.

Notons au passage que ces corrections, importantes, proviennent de la rapidité avec laquelle la pression totale varie avec la température. Mais une erreur, même de 0,1°K sur la lecture de la tem-

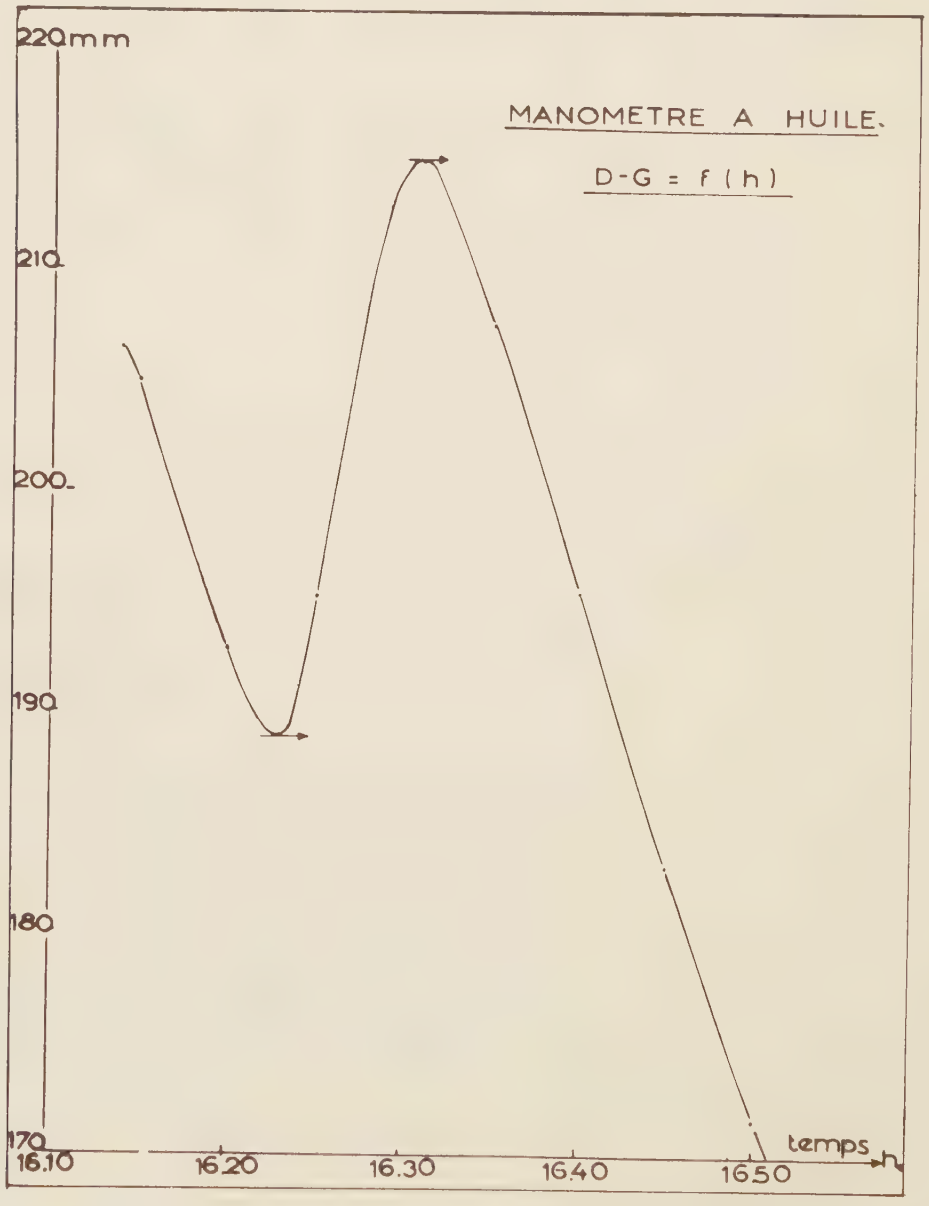

Figure 26 - Courbe prise au cours du refroidissement du calorimètre et donnant, en fonction du temps, la différence de pression en mm d'huile entre les deux échantillons séparés.

pérature correspondant à une valeur de $\Delta P/P_N$ mesurée, n'influe pas de façon perceptible sur la position du point représentant les mesures dans le diagramme 22, car cette erreur ne modifie que l'abscisse, et d'une très faible quantité. La même erreur, dans le dépouillement du travail de Keesom affecterait aussi l'ordonnée du point puisque P_N doit être lu sur la courbe de calibration, $P_N = f(T)$.

Les causes d'erreur autres que l'évaluation de température semblent négligeables, à une exception près, dans la publication citée, parce que le dispositif expérimental parait garantir contre tout effet thermo-moléculaire, ou contre une perturbation due à la distillation de Rayleigh, et que les analyses isotopiques ne pourraient être entachées d'erreurs accidentelles que par des impuretés assez abondantes pour modifier, d'une façon appréciable, les densités de gaz qui leur servent de base. Il reste néanmoins la possibilité d'erreur d'analyse systématique dont la limite supérieure est difficile à évaluer, mais ne peut être, exprimée en erreur sur la teneur isotopique, inférieure à 1/2 pour cent comme nous l'avons vu au chapitre III.

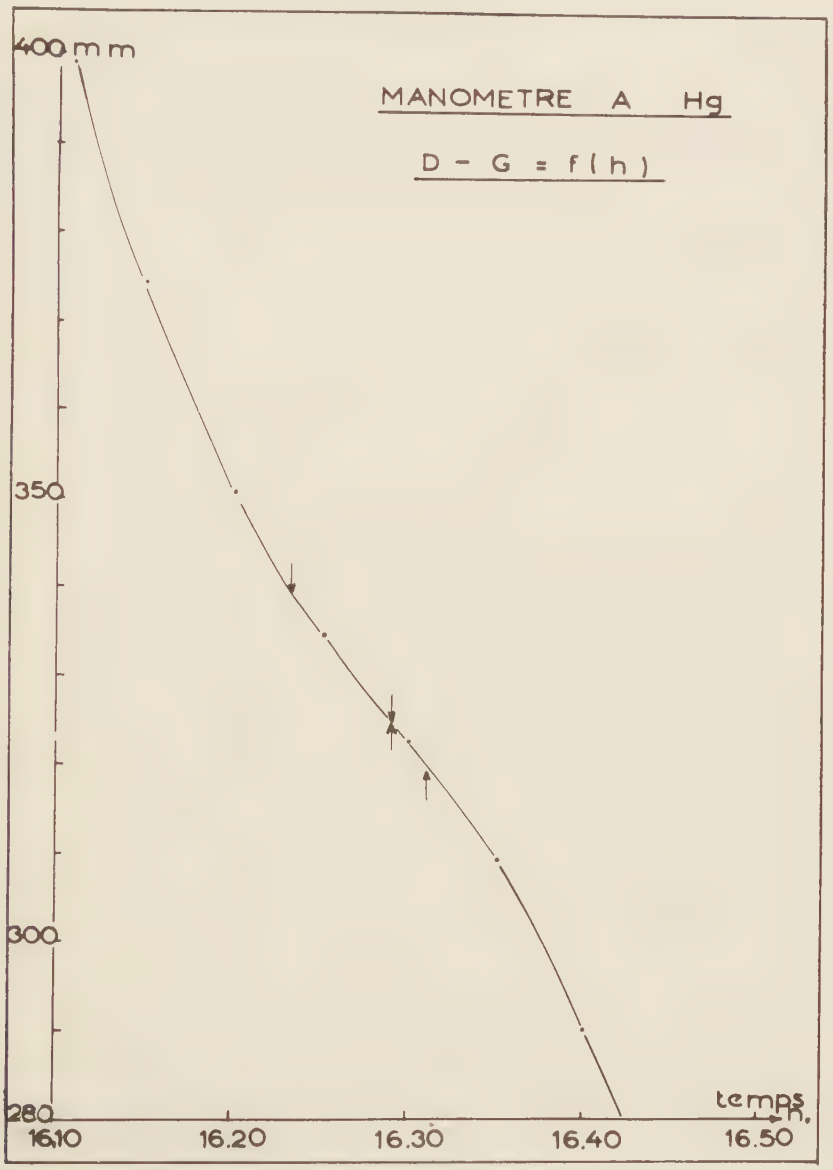

Figure 27 - Courbe donnant la baisse de pression du néon ordinaire pendant les mesures reportées sur la courbe précédente.
Les flèches indiquent les pressions correspondant aux extrema de la courbe 22.

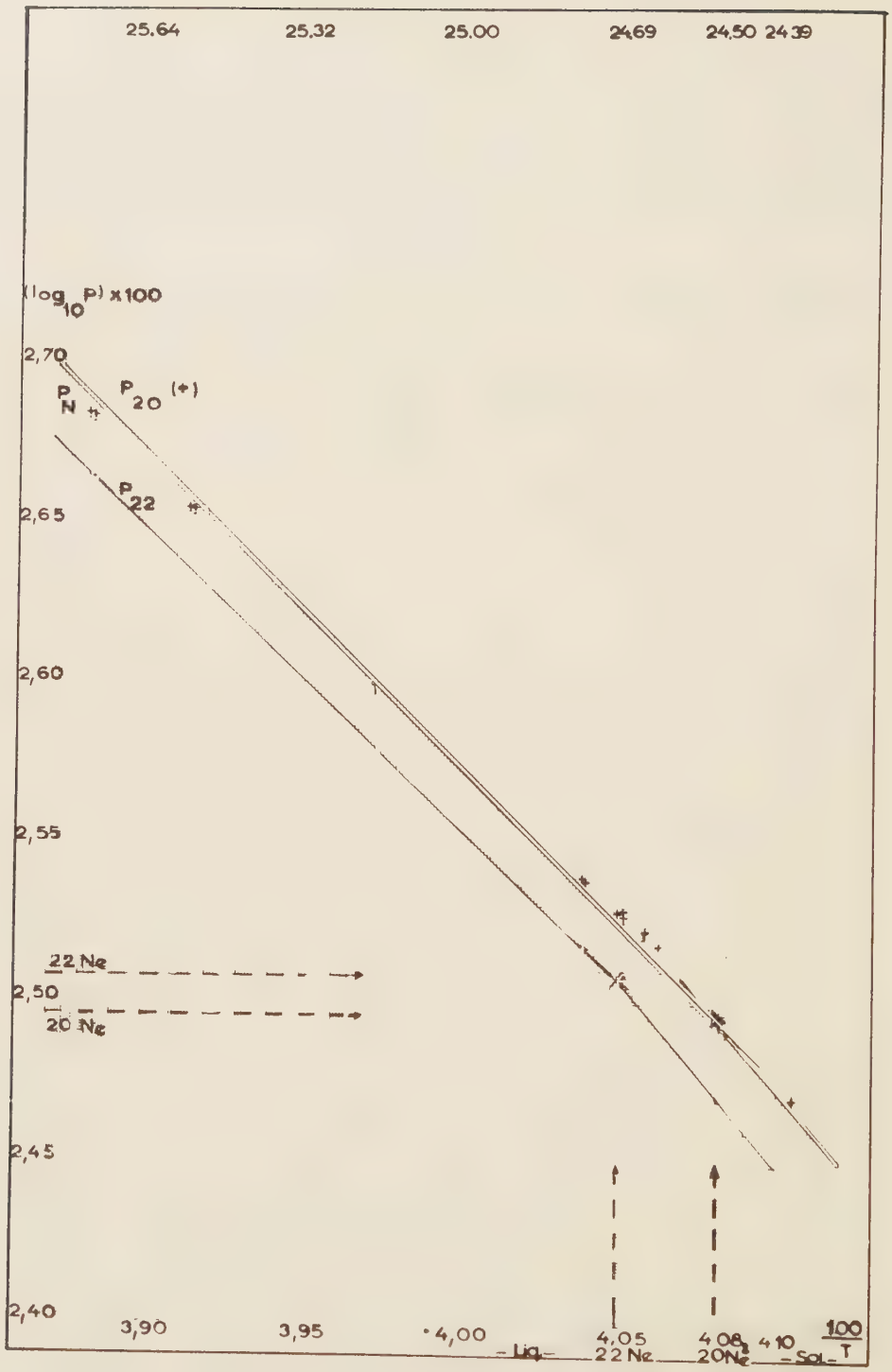
25.64
25.32
25.00
24.69
24.50 24.39
(log10 P) x100
2,70
P N
P 20 (+)
P 22
2,65
2,60
2,55
22 Ne
2,50
20 Ne
2,45
2,40
3,90
3,95
4,00
4,05
4,08
4,10
100/T
- Liq -
22 Ne
20 Ne
- Sol -

Figure 28 -

2/ Points triples.

Nous avons procédé à deux séries d'expériences en vue de la détermination des points triples des néons séparés. On remarquera que les isotopes syncristallisant parfaitement donnent une seule phase solide. Par conséquent, la variance d'un système formé d'un mélange de 2 isotopes est unité lorsque les trois phases coexistent. La température et la pression de coexistence sont donc parfaitement définies par la teneur du mélange.

L'une des expériences (fig. 17) nous a donné la courbe de refroidissement du néon ordinaire. Le palier, dont le point central s'établit à 324,75 mm, donne la valeur de la pression au point triple, dont, par ailleurs, la littérature s'accorde à fixer la température à 24,56 ± 0,01°K. Cette valeur est en bon accord, comme déjà indiqué, avec les valeurs précédentes.

L'autre expérience (fig.26-27) nous a permis de suivre le détail de la courbe donnant la différence des pressions entre isotopes séparés au cours du refroidissement. Il est logique de penser que la partie montante de la courbe, reliant les deux parties descendantes correspond à l'état où l'un des échantillons est déjà en cours de solidification, l'autre étant encore liquide.

Cette expérience a malheureusement été effectuée avec une vitesse de refroidissement trop grande pour que nous puissions faire les pointés du manomètre assez rapidement pour mettre en évidence les paliers qui doivent normalement se produire lors de la solidification de chacun des trois échantillons présents dans le calorimètre. L'expérience précédente avait permis de mettre en évidence deux de ces trois paliers, la fin du premier se devine sur la courbe de la figure 17.

L'étude des courbes Log P = f(1/T) et P = f(T) (•) déduites de l'ensemble des mesures, jointe au

---

(•) cf. figures 28 et 30.

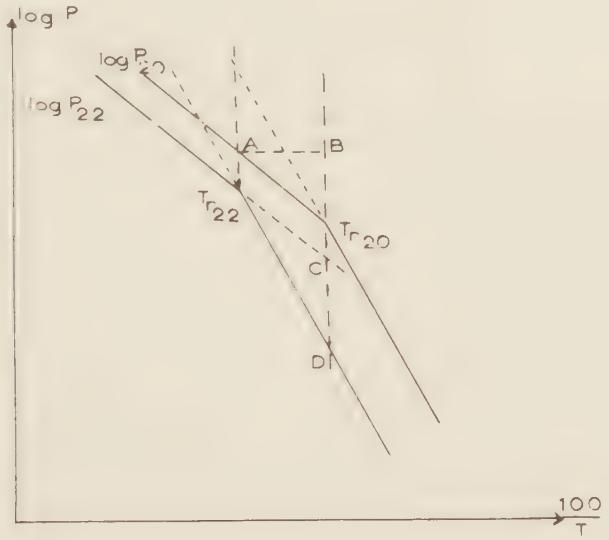

Figure 29 - La chaleur de fusion du néon 22 est fournie par la mesure de l'angle $\widehat{DT_{tr\ 22}C}$. Cet angle est connu par la mesure de AB - différence des températures de $T_{tr\ 22}$ et $T_{tr\ 20}$ et de l'angle $\widehat{AT_{tr\ 22}C}$ lié à la chaleur latente de vaporisation du liquide. La distance CD qui n'est autre que $\log \frac{P_{20}}{P_{22}}$ mesuré au point triple du néon 20 diminué de $\log \frac{P_{20}}{P_{22}}$ mesuré au point triple du néon 22.

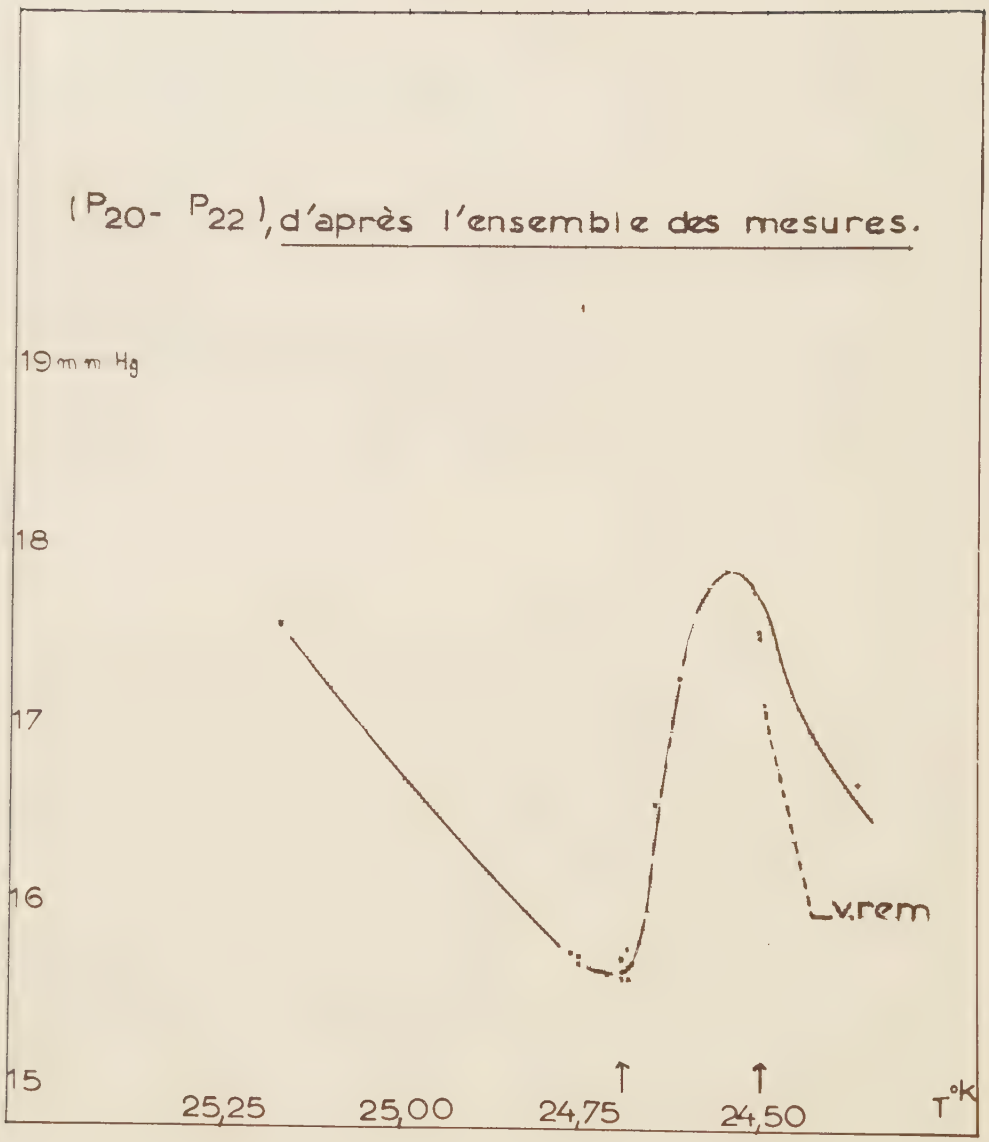

Figure 30 - La figure 30 est essentiellement la même que la figure 26 mais les points sont relevés d'après l'ensemble des observations et non d'après une seule manipulation.
Il convient de remarquer une assez grande dispersion apparente des points qui est due à l'extrême difficulté des mesures au voisinage du point de fusion de l'un des isotopes alors que l'autre est soit complètement solide, soit tout à fait liquide.

résultat de la précédente expérience permet néanmoins d'estimer à 24,50°K la température du point triple du néon 20 et sa pression à 313 mm de Hg ; celle du point triple du néon 22 à 24,69°K et sa pression à 329 mm de Hg. Ceci est à comparer à un écart de 0,134 degré estimé en (1) entre les températures des points triples de ^{20}Ne et ^{22}Ne avec des tensions de vapeur approximativement égales entre elles et du même ordre de grandeur que celle du point triple du néon ordinaire.

L'examen de la figure 28 permet de donner un sens au décrochement de la valeur de $\log \frac{P^{20}Ne}{P^{22}Ne}$, que relève la figure 25, lorsque l'on passe de l'état où les deux isotopes sont solides à celui où tous deux sont liquides.

En effet, les pentes des droites représentant la variation de log P en fonction de $\frac{1}{T}$ sont liées par la relation (IV,8) aux chaleurs latentes de sublimation ou d'évaporation du liquide. La variation de pente au point triple est liée à la chaleur de fusion.

Les différences des pentes entre courbes correspondent à des isotopes différents et sont donc liées aux différences de ces chaleurs de fusion ou de sublimation entre isotopes.

La figure 24 bis montre comment la chaleur de fusion du néon 22 peut être calculée, connaissant les températures et les valeurs de $\log \frac{P_{20}}{P_{22}}$ aux points triples des néons 20 et 22.

On trouve environ 72 calories par mole, à comparer avec la valeur expérimentale directe pour le néon ordinaire de 75 calories par mole citées dans (1) (*).

Remarquons que la différence entre les chaleurs latentes d'évaporation mesurées sur la figure 33 serait de 3,86 calories par mole, celle du néon 20 étant la plus faible.

La différence que l'on peut mesurer, d'après les données expérimentales, pour le solide est de l'ordre de 6 calories par mole.

La différence des chaleurs de fusion serait donc un peu supérieure à 2 calories par mole, si l'on néglige l'effet de la différence des chaleurs spécifiques des solides et des liquides dans l'intervalle de températures compris entre les points triples des néons 20 et 22.

II - COMPARAISON DES RESULTATS EXPERIMENTAUX AVEC LA THEORIE

1/ L'état solide.

Nous partons toujours de la formule (I,31) rappelée au chapitre I :

$$\text{Log}\frac{P_1}{P_2} = \frac{3}{2}\,\text{Log}\frac{M_1}{M_2} + \frac{1}{RT}\,(F_1' - F_2')$$

mais les différentes évaluations de $F_1' - F_2'$ différencient les théories.

Si l'on évalue $F_1' - F_2'$ en traitant le solide comme un solide de Debye, on peut expliciter dans l'expression de $F_1' - F_2'$ la contribution de l'énergie de zéro et utiliser la formule I,20 :

$$\text{Log}\frac{P_1}{P_2} = \frac{9}{8}\,\frac{\vartheta_1}{T} - \frac{\vartheta_2}{T} + \frac{3}{2}\,\text{Log}\frac{M_1}{M_2} + \frac{1}{RT}\,(F_1 - F_2)$$

Cette expression utilisée d'abord (1) fournissait des valeurs beaucoup trop faibles de $\text{Log}\frac{P_1}{P_2}$ et c'est vers une amélioration du calcul du terme $F_1 - F_2$ que se sont tournées les explications récentes (4).

Nous allons montrer que la théorie classique de Debye suffit pour évaluer ce terme et calculer le rapport des tensions de vapeur des isotopes néon du cristal, à toute température.

La valeur de ϑ pour l'un des isotopes ou pour le néon ordinaire est alors le seul paramètre de l'équation I,20. Nous justifierons notre choix en montrant qu'il est voisin de celui auquel conduisent les expériences les plus récentes, qu'il n'est pas, pour autant, incompatible avec les déterminations plus

---

(*) Remarquons que Clusius donne une chaleur de fusion de 80 calories par moles (76) et que dans un article publié depuis la rédaction de ce travail (77) il donne de nouvelles estimations des propriétés thermodynamiques des isotopes du Néon dont la comparaison avec celles de ce travail est en cours (Juin 1960). Une nouvelle discussion des pressions des points triples des isotopes du Néon sera donnée dans un mémoire ultérieur.

anciennes, enfin qu'il est cohérent avec les expressions de potentiel inter-atomiques, du type Lennard-Jones, adoptées par les auteurs récents [61][4][15] pour calculer les autres propriétés thermodynamiques du néon.

Utilisons les valeurs numériques des tables (12) établies d'après les formules de Debye pour calculer I,20. Après quelques essais, nous obtenons le tableau 14 en choisissant 71°,5 comme valeur de ϑ pour le néon 22, ce qui entraine (annexe B) $\vartheta^{20}Ne = 74,99$ et ϑ ordinaire$_{Ne} = 74,65$.

Tableau IV - 14

Calculs indépendants du choix de $\vartheta^{22}Ne$			Comparaison avec l'expérience pour $\vartheta^{22}Ne = 71,5$		
$\frac{\vartheta^{22}Ne}{T}$	Log $\frac{P^{20}Ne}{P^{22}Ne}$	$Log_{10}\frac{P^{20}Ne}{P^{22}Ne}$	T	$1000/T^2$	Valeurs expérimentales (*) de $\log_{10}\frac{P^{20}Ne}{P^{22}Ne}$
4,5	0,12392	0,05382	15,80	3,960	0,0556
4,0	0,10138	0,04403	17,87	3,130	0,0446
3,5	0,08026	0,03486	20,43	2,396	0,0346
3,0	0,06051	0,02628	23,83	1,761	0,0259
2,5	0,04287	0,01862	28,60	1,222	0,0186 (**)

(*) Lues par interpolation sur la figure 21.

(**) Point sur le prolongement de la courbe représentant le comportement du solide.

La figure 25 montre que la coïncidence des points calculés et expérimentaux est aussi bonne qu'on peut souhaiter - et à l'intérieur de la dispersion des mesures -

Mais, en prenant $\vartheta^{22}Ne = 69°K$, on établit une concordance presqu'aussi bonne entre les anciennes mesures et les valeurs calculées.

Tableau IV - 15

T	Valeurs calculées $\log_{10}\frac{P^{20}Ne}{P^{22}Ne}$	Valeurs de Keesom(*) $\log_{10}\frac{P^{20}Ne}{P^{22}Ne}$
15,33	0,05382	
17,25	0,04403	0,04455
19,70	0,03486	0,03500
23,00	0,02628	0,0265
27,60	0,01862	0,0193

(*) Lues par interpolation sur la courbe 21.

Il pourrait sembler, à ce stade, que le choix du mode de calcul classique de F_1 et F_2 est mauvais puisque la valeur généralement admise pour ϑ du néon ordinaire est 63°K conduisant à 60°K pour $\vartheta^{22}Ne$, et qu'il ne peut, dans le meilleur cas, permettre de corroborer nos mesures plutôt que d'autres.

Que donnent des calculs plus élaborés (4) (15) ?

Ils fournissent une évaluation plus précise des niveaux d'énergie dans le cristal, en utilisant la mécanique quantique, donc, en principe une meilleure évaluation de l'énergie libre et des fonctions thermodynamiques.

Ce language doit correspondre à celui qui exprime l'excès de l'énergie totale au zéro absolu sur l'énergie potentielle classique de zéro par la notion de température de Debye en posant :

$$\Delta u = \frac{9}{8} R \vartheta \qquad (IV,1)$$

$\Delta \upsilon$ est l'excès de l'énergie quantique totale sur la valeur classique.

Avec cette formulation, si ϕ_o est l'énergie potentielle classique, on a encore :

$$\phi_o + \frac{9}{8} R \vartheta = L_o \qquad (IV,2)$$

L_o étant l'énergie de sublimation du cristal au zéro absolu.

Avec cette interprétation, les valeurs de ϑ que l'on déduit des calculs de Johns et de Bernardes sont respectivement 67°K et 73°K pour le néon ordinaire.

Ces valeurs sont différentes l'une de l'autre en raison de techniques de calcul un peu différentes et d'expressions non identiques pour ϕ au départ.

On est donc conduit à se demander si les données expérimentales permettent de choisir la forme de ϕ_o de façon sûre, et d'arbitrer par conséquent entre les différents modes de calcul, et si d'autre part ϑ calculé au moyen de (IV,1) est compatible avec les ϑ expérimentaux.

Température de Debye expérimentale.

La valeur de 63°K souvent citée pour le néon normal résulte de l'extrapolation au zéro absolu des premières mesures de K. Clusius [52]. Les mesures ultérieures du même auteur [53] montrent que d'une part la valeur de 63°K est trop faible, d'autre part qu'en utilisant les points les plus sûrs, c'est-à-dire à haute température des mesures précédentes et les points basse température rectifiés, l'extrapolation au zéro absolu peut être sollicitée pour fournir toute valeur désirée entre 65 et 75°K (fig.31).

Tout récemment, Henshaw [16] propose 73°K à la suite de mesures de diffraction de neutrons dans le néon solide à 4,2°K, la précision de cette mesure est toutefois médiocre. On sait du reste que la température de Debye doit augmenter aux basses températures [66], mais qu'en général l'accord est bon entre les résultats de mesure par différentes méthodes [69].

Potentiels interatomiques.

Nous utilisons les potentiels de Lennard Jones de la forme (I,39),

$$\phi(r) = \frac{A}{r^n} - \frac{B}{r^6}$$

bien que des potentiels de Buckingham

$$\phi(r) = b \exp(-ar) - c/r^6 - c'/r^8$$

aient aussi été proposés, car ce sont eux qui ont été utilisés pour les calculs quantiques d'énergie libre.

Quelle que soit l'interprétation de ϑ, la relation (IV,2) le lie à ϕ_o. Mais on peut, au moins dans un modèle classique, trouver une relation supplémentaire. Puisque les atomes du réseau cristallin oscillent autour de leur position d'équilibre, il est possible de calculer les fréquences des vibrations qu'ils subissent, ou au moins la fréquence moyenne, connaissant $\phi(r)$, A, B, et r_s distance moyenne entre atomes. D'autre part, connaissant ϑ et admettant la loi de répartition des fréquences de Debye, on peut lier la fréquence moyenne à la fréquence maximum $\nu_m = \frac{k}{h}\vartheta$.

Le calcul de la fréquence moyenne de vibration est effectué en évaluant la variation de potentiel subie par un atome s'écartant de sa position d'équilibre [57]. Si l'on se limite aux deux premiers termes du développement de ce potentiel en fonction du déplacement, on obtient un potentiel quadratique et les estimations de fréquence correspondantes sont faciles, nous suivons ici la marche indiquée par Moelwyn Hughes [59] suivant Grüneisen et Mie.

$$n = \frac{(\pi \nu_s r_s)^2 M}{L_o + \frac{3}{2} N h \nu_s} \qquad n \text{ étant l'exposant de } r \text{ dans (I,39)} \qquad (IV,3)$$

et

$$E_o = \frac{3}{2} N h \nu_s$$

où N est le nombre d'Avogadro. Cette formule suppose donc que la fréquence de vibration calculée est bien la fréquence moyenne et, dans ce cas :

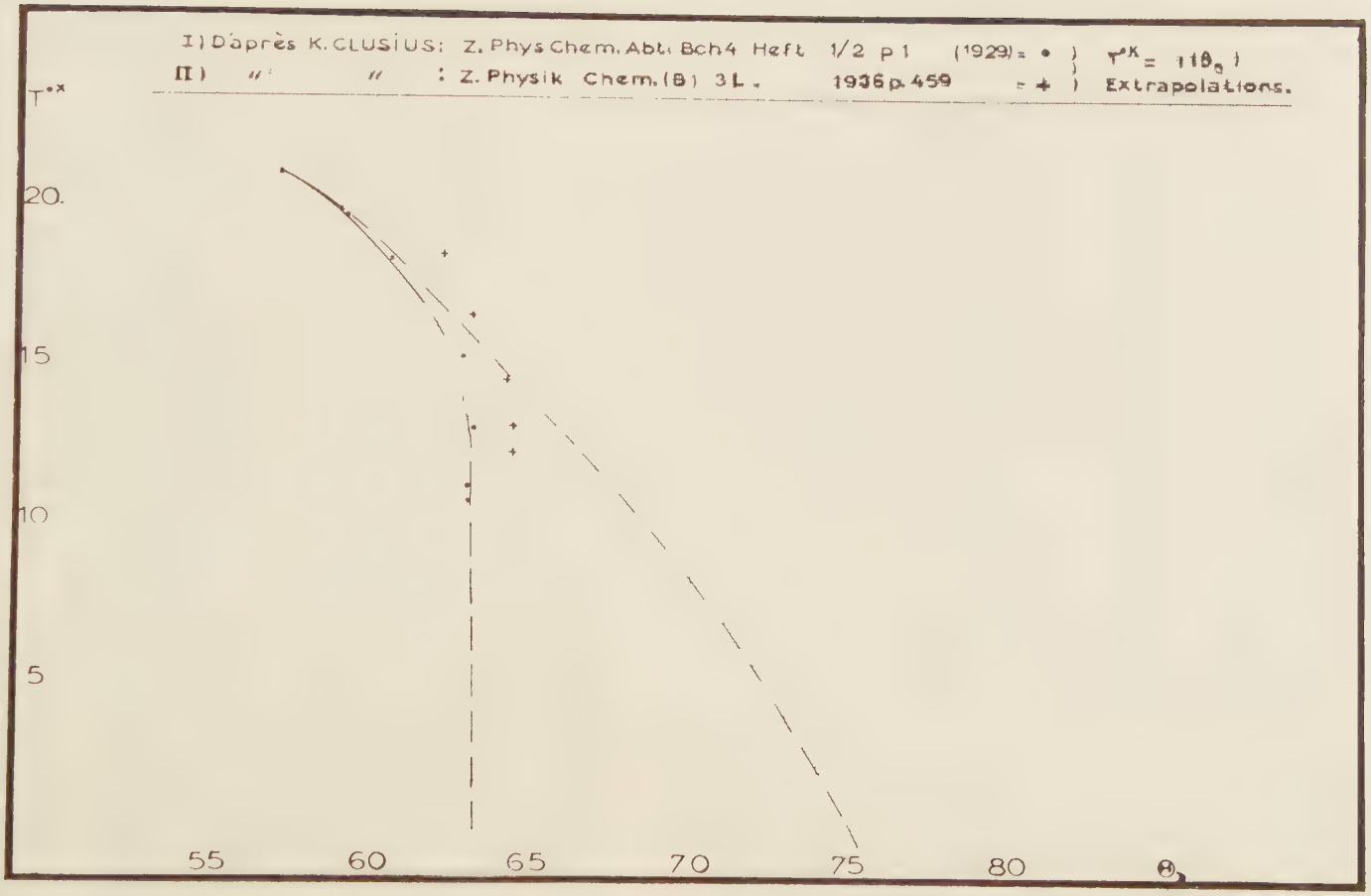

Figure 31 - Valeur de θ pour le néon ordinaire en fonction de la température.

$$\nu_s = \frac{3}{4}\,\nu_m = \frac{3}{4}\,\frac{\alpha}{h}\,\vartheta \qquad (IV,4)$$

On notera que d'autres auteurs pensent que ν_s, calculé comme nous venons de l'indiquer, représente plutôt la fréquence quadratique moyenne [56], ce qui conduit à l'expression :

$$\nu_s' = \left(\frac{3}{5}\right)^{\frac{1}{2}}\nu_m = \left(\frac{3}{5}\right)^{\frac{1}{2}}\frac{k}{h}\,\vartheta \qquad (IV,5)$$

Dans cette hypothèse, la valeur de n, déduite de (IV,3) pour une même valeur de ϑ serait inférieure de 5 % environ à celle calculée au moyen de ν_s, erreur très inférieure aux autres incertitudes (annexe G).

Entre (IV,4) et (IV,5) on élimine ν_s et il vient :

$$r_s^2 = n\left(\frac{h}{k}\right)^2 \frac{\frac{8}{9}\,L_o + N\,k\,\vartheta}{\frac{\pi^2 M}{2}\,\vartheta^2} \qquad (IV,6)$$

Nous nous sommes servis de cette relation pour vérifier la compatibilité des valeurs de ϑ retenues pour appliquer la formule I,20 et des valeurs de n, r_s, L_o, données par la littérature et servant à interpréter les autres propriétés thermodynamiques du néon.

On se heurte ici à une difficulté ; alors que la valeur de L_o généralement acceptée est 450 calories par mole, chaque auteur choisit A, B, n dans la formule I,39 pour retrouver les valeurs de la propriété particulière étudiée par lui, et L_o. Il en résulte des évaluations de n comprises entre les valeurs 9 et 14 et de r_s entre les valeurs 3,08 Å et 3,22 Å [55] [58].

Zucker [61] a essayé de mettre un peu d'ordre dans les données. Il a remarqué que les valeurs de A, B, n qui permettaient de calculer, par la méthode de Henkel, les isothermes du solide à pression élevée, et de retrouver les résultats expérimentaux récents de Stewart [62] étaient obtenues à partir des constantes du solide, volume atomique et chaleur de sublimation au zéro absolu et non à partir des propriétés des gaz telles que viscosité, etc.

L'écart qu'il trouve dans le cas du néon avec les résultats d'un calcul d'équation d'état mené suivant la théorie de Debye est faible, il n'en est pas de même dans le cas de l'argon.

Les résultats de Kane [63] qui utilise des potentiels de Buckingham sont moins bons.

La concordance établie dans le cas des compressibilités du néon entre calcul et expérience est donc une justification supplémentaire du choix du potentiel de Lennard-Jones.

Nous donnons, dans une annexe G, les calculs numériques qui montrent la dispersion de valeurs obtenues pour l'énergie du zéro absolu suivant les paramètres choisis pour ce potentiel. Les deux ensembles de valeurs les mieux discutés sont ceux de Bernardes et ceux de Johns (ou Zucker). Mais ils diffèrent un peu et l'on voit de plus que les techniques de calcul utilisées influent sur les résultats puisque le calcul de ϑ fait avec la méthode de Henkel en utilisant les paramètres de Bernardes donne une valeur de 63°K. Les calculs de ce dernier sur ses propres données donnent 73°K ; et en utilisant les données et la méthode du premier, on trouve 67,4°K.

L'annexe G donne les résultats des calculs de compatibilité dans le cas classique. On voit qu'en choisissant n = 11 ou 12 et ϑ = 75, on obtient les valeurs de distances d'équilibre les plus proches de la réalité.

En effet, les mesures de densité et de distances entre atomes par diffraction de neutron [16] et [62] convergent pour donner une distance entre plus proches voisins comprise entre 3,1 et 3,2 Å. Mais une meilleure certitude est nécessaire pour vérifier indépendamment la répartition de l'énergie du zéro absolu entre énergie classique, énergie dûe à l'excès quantique, énergie cinétique. De même, de nouvelles mesures de chaleurs spécifiques vers les basses températures permettraient de faire un choix moins arbitraire des températures de Debye.

Enfin, la chaleur de sublimation au zéro absolu gagnerait à être précisée à nouveau, ce que nos expériences ne permettent pas de faire puisque nous avons admis la courbe P = f(T).

L'exactitude des valeurs des rapports de tension de vapeur des solides, obtenues en utilisant la méthode de Debye pour le calcul de l'énergie libre de la phase condensée avec un choix raisonnable de ϑ n'est donc pas une preuve de la justesse de cette théorie dont on connait les limitations. Mais les théories les plus détaillées doivent aussi être confrontées avec un grand nombre d'expériences pour que les conclusions que l'on en peut tirer puissent toutes être admises.

On remarquera que les données de la littérature sur les tensions de vapeur de l'argon [72] s'interprètent également bien par cette méthode puisqu'au point triple le rapport des tensions de vapeur est 1,006 entre argon 36 et argon 40 [64][72]. Le calcul par l'équation I,20 en admettant 83,8 comme valeur de ϑ donne la valeur 1,0067 (*).

b) L'état liquide.

Les énergies libres de l'état liquide ne sont pas à l'heure actuelle susceptibles de calculs précis, même à l'aide des modèles proposés récemment qui introduisent tous des paramètres assez arbitraires ; c'est le cas en particulier de celui de H. Eyring [60] qui considère un corps à l'état liquide comme formé du mélange de portions de ce corps appartenant à deux états solides différents et à l'état gazeux. Les conditions du mélange doivent être définies par la connaissance de deux points du diagramme d'état, puisqu'elles dépendent de trois paramètres.

Mais, si l'on connait des points du diagramme d'état de chacun des fluides, on peut, plus modestement, essayer d'appliquer des lois d'état correspondantes. On pourrait même, utilisant la méthode de De Boer [3] essayer d'utiliser la connaissance des constantes critiques du néon ordinaire et des autres gaz rares pour calculer celles des deux fluides isotopiques. Malheureusement, les courbes qui donnent les variations des paramètres correspondants des gaz rares en fonction de la variable Λ^* de De Boer (**) présentent une très forte courbure précisément vers $\Lambda^* = 0,591$ abscisse du point représentatif du néon ordinaire (fig. 32). L'incertitude sur la pente de la tangente à la courbe en cet endroit où elle n'est définie que par un point est telle qu'il faut renoncer à utiliser ce mode de calcul.

Tension de vapeur.

Nous avons simplement considéré comme correspondants les points triples déterminés expérimentalement du néon 20, du néon 22 et du néon ordinaire et appliqué des relations du type :

$$\frac{P}{P_{tr}} = \left(\frac{T}{T_{tr}}\right)^n \qquad \text{(IV,7)}$$

n étant un exposant variable puisqu'en effet Log P n'est pas une fonction linéaire de Log T [68][70].

Le tableau ci-dessous montre des volumes calculés de P Ne une fois n calculé à l'aide du point, à même température du néon 20 sont en très bon accord avec les valeurs expérimentales.

Tableau IV - 16

Points triples	^{20}Ne P = 313 mm Hg T = 24,50°K ^{22}Ne P = 322 mm Hg T = 24,69°K			
T	P^{20}Ne	n	P^{22}Ne calculée	P^{22}Ne expériment.
26,43	608,16	8,579	583,78	583,68
28,66	1 178,86	8,456	1 136,177	1 137,90

Chaleur spécifique des liquides isotopiques.

Comme Keesom et Haantjes [1], nous considérons l'équation de Clapeyron sous la forme :

$$\frac{d \ln p}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{L}{R}\left(1 - \frac{K_2 p}{R T}\right) \qquad \text{(IV,8)}$$

où p est la tension de vapeur,

L la chaleur de vaporisation,

K_2 le 2e coefficient du viriel.

(*) Dans ce cas la valeur 93 donnée par Bernardes pour θ conduirait à 1,0095 pour le rapport des tensions de vapeur.

(**) $\Lambda^* = h/\sigma\sqrt{m\varepsilon}$ est le paramètre quantique de De Boer lié à la masse m, ε et σ étant les paramètres de la loi de potentiel écrite sous la forme :

$$\phi(r) = 4\varepsilon\left\{\left(\frac{\sigma}{r}\right)^n - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6\right\}$$

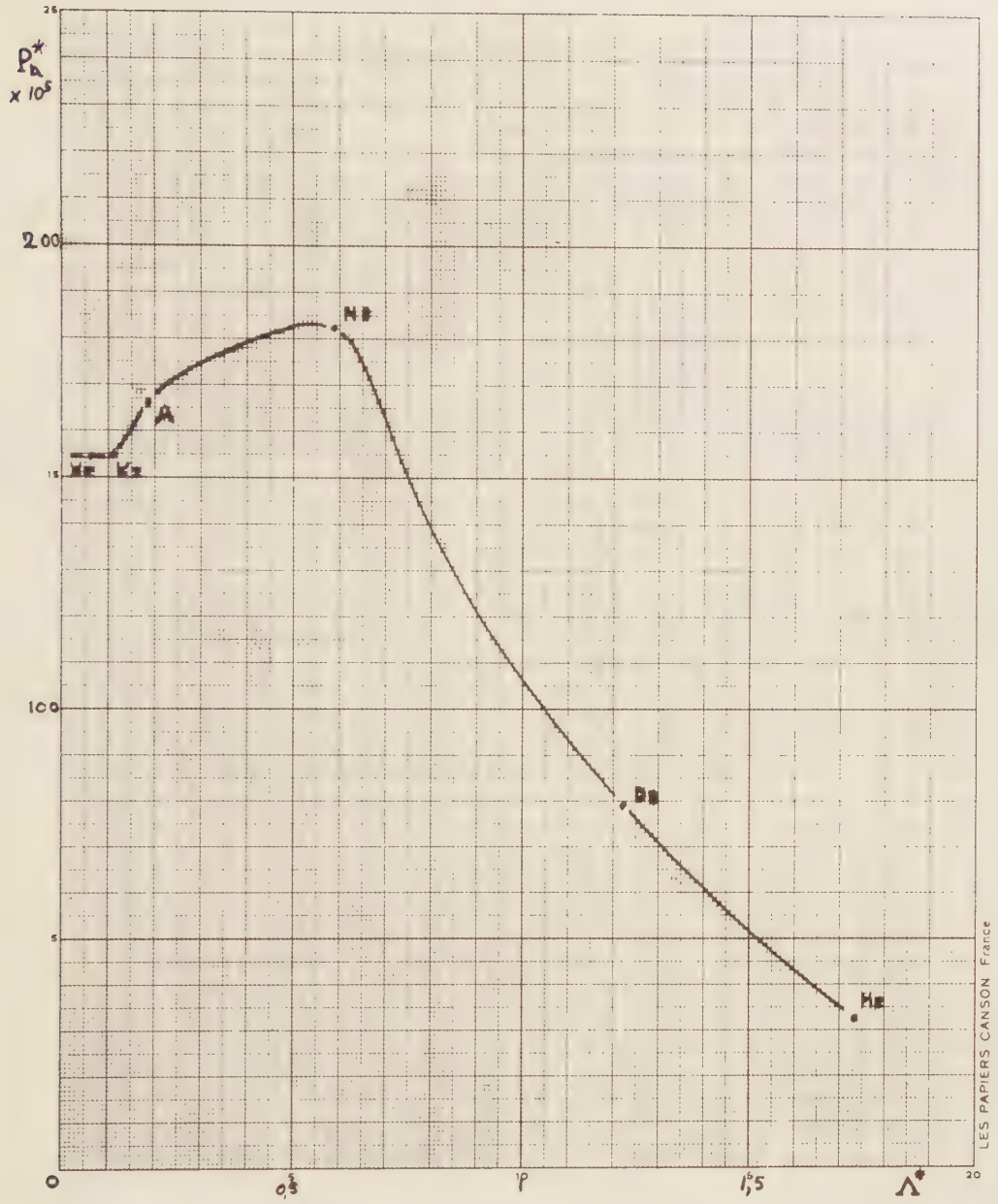

Figure 32 - Courbe donnant la variation de la pression réduite P^*_{tr} du point triple en fonction de $\Lambda^* = h/\sigma\sqrt{m\varepsilon}$ de l'hydrogène au xénon.
σ et ε sont les paramètres des potentiels de Lennard Jones (cf. annexe G) P^*_{tr} est la pression réduite au sens de J. de Boer - Physica XIV p. 139-148 (1948).

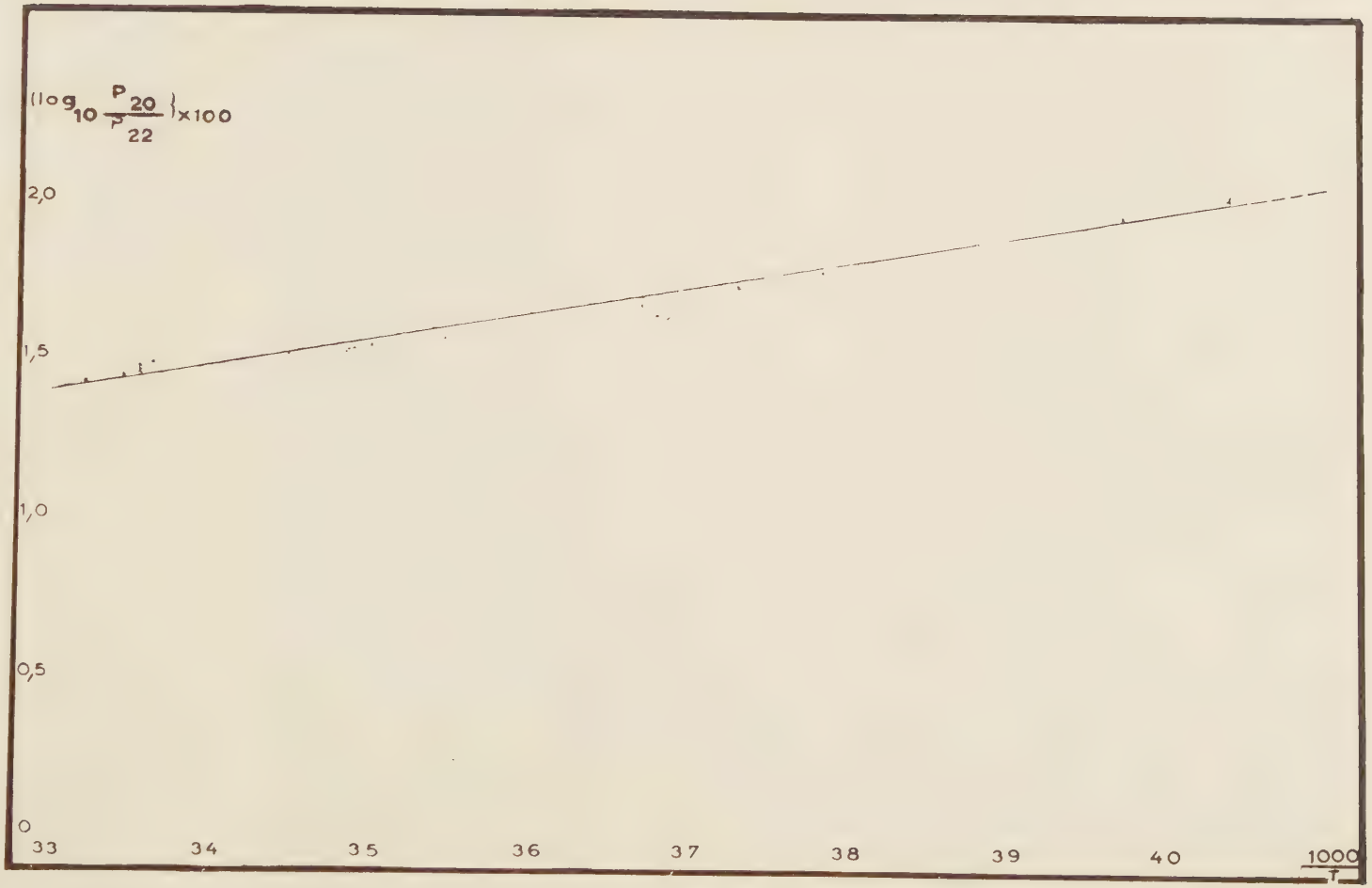

Figure 33 - Courbe donnant, pour l'état liquide, à grande échelle la valeur de $\log_{10} \frac{P_{20}}{P_{22}}$ en fonction de $\frac{1}{T}$.

et la relation de Kirchhoff :

$$\frac{dL}{dT} = C_{p\,gaz} - C_{\ldots} + \frac{LP}{RT^2} - K_2 - \frac{T\,dK_2}{dT} \qquad (IV,3)$$

en remarquant que C_p gaz est le même pour les deux isotopes.

Si on trace la courbe $\ln \frac{P_{20}}{P_{22}} = f\ \frac{1}{T}$ dans le domaine où le néon est liquide, on constate que c'est une droite, aux erreurs d'expérience près (fig. 27).

Donc les chaleurs spécifiques de ^{20}Ne liquide et de ^{22}Ne liquide sont les mêmes (*). La conclusion serait altérée si, ce qui est fort improbable, les seconds coefficients de viriel se révélaient un peu différents ; mais on sait [59] du reste que l'on peut écrire :

$$K_2 = 2\pi N \int_{\ldots}^{\infty} (1 - e^{-\phi/kr})\, r^2\, dr$$

si ϕ est le potentiel intermoléculaire de Lennard Jones.

Or l'identité des potentiels, pour les deux isotopes, qui est toujours admise, ne conduit à aucune difficulté même en phase condensée ; l'étude précédente des tensions de vapeur est du reste une application particulière de cette hypothèse. A fortiori en phase gazeuse n'y a-t-il pas de raison d'admettre que ϕ ou K_2 dépende de la masse des isotopes.

Pendant que nous terminions la rédaction de ce travail (**), nous avons eu connaissance d'un travail similaire au nôtre, qui est actuellement sous presse [64] et où les gaz de l'argon, de l'oxygène et de l'azote sont traités.

Des conclusions très semblables aux nôtres semblent en être tirées par les auteurs qui suggèrent pour leur part, de se servir de la mesure des effets isotopiques pour préciser les tangentes aux courbes de De Boer et d'étendre à l'état liquide la méthode de calcul de Henkel.

(*) En effet $d \ln \frac{P_{20}}{P_{22}} \int d\left(\frac{1}{T}\right) f - \frac{L_1 - L_2}{R} \left| 1 - \frac{K_2 P}{RT} \right| = C^{te}$, donc $d\frac{L_1 - L_2}{dT} = 0$. Si l'on néglige les termes entre crochets dans (IV,1) et (IV,2), qui sont très petits, on arrive à la conclusion annoncée.

(**) Décembre 1959.

ANNEXE A

CALCUL DE LA CONSTANTE D'INTÉGRATION JP

De la formule de Clapeyron :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right) = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v \qquad (A,1)$$

appliquée deux fois dans les cas des gaz parfaits, il vient :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v = \frac{P}{T} \quad \text{et} \quad (dV)_T = \frac{R}{P^2}\, T\, dP \qquad (A,2)$$

$$\text{et} \quad dS = -R\frac{dP}{P} \quad \text{et} \quad S^\circ_T - S^\circ_T = R\,\text{Ln}\frac{P}{P^\circ} \qquad (A,3)$$

D'où : $$S^\circ_T - S_o = \int_o^T \frac{C_{p\,cond}}{T}\, dT + \frac{LT}{T} + R\,\ln\frac{P}{P^\circ}\ (*) \qquad (A,4)$$

Si on tient compte de $$L_T = L_o + \int_\infty^T (C_{p\,vap} - C_{p\,cond})\, dT \qquad (A,5)$$

et que l'on admettre encore $$C_{p\,vap} = \frac{5R}{2} \qquad (A,6)$$

dans le cas de la vapeur des isotopes du Néon, il vient :

$$\ln P = \frac{S^\circ_T - S_o}{R} - \frac{1}{R}\int_o^T C_{p\,cond}\, d\ln T - \frac{L_o}{RT} + \frac{1}{RT}\int_o^T C_{p\,cond}\, dT - \frac{5}{2} + \ln P^\circ \qquad (A,7)$$

La formule (I,7) peut se récrire :

$$\ln P = -\frac{L_o}{RT} + \frac{5}{2}\ln T - \int_o^T \frac{dT}{RT^2}\int_o^T C_{p\,cond}\, dT + jp \qquad (A,8)$$

ou en développant l'intégrale du deuxième nombre :

$$\ln P = -\frac{L_o}{RT} + \frac{5}{2}\ln T + \frac{1}{RT}\int_o^T C_{p\,cond}\, dT - \int_o^T \frac{C_{p\,cond}}{RT}\, dT + jp \qquad (A,9)$$

La comparaison des deux formules (A,7) et (A,9) donne :

$$\boxed{jp = \frac{S^\circ_T - S^\circ}{R} - \frac{5}{2} + \ln P^\circ - \frac{5}{2}\ln T} \qquad (A,10)$$

(*) P° désigne la pression standard choisie comme référence

P la pression de vapeur du composé à la température T.

Le calcul de $\frac{S^\circ_T - S^\circ}{R}$ se fera à partir du troisième principe de la thermodynamique $S_o = 0$, des relations de thermodynamique statistique donnant pour un gaz de N particules occupant un volume V :

$$S = Nk \ln f + Nkt\, d\left(\frac{\ln f}{dT}\right)_v$$

avec :

$$f = \frac{(2\pi m k T)^{3/2}}{h^3} \cdot \frac{V}{N} \cdot e$$

Pour un gaz parfait et si N est le nombre d'Avogadro :

$$Nk = R \qquad PV = RT \qquad m = M/N$$

d'où :

$$S = R\left[\frac{3}{2}\ln M + \frac{5}{2}\ln T\right] + R\left[-\frac{5}{2}\ln N + \frac{3}{2}\ln k + \frac{3}{2}\ln 2\pi + \frac{5}{2} + \ln R - 3\ln h\right] - R\ln P$$

d'où :

$$jp = \frac{3}{2}\ln M + \left[\frac{5}{2}\ln k - \frac{3}{2}\ln N + \frac{3}{2}\ln 2\pi - 3\ln h\right] + \ln C$$

En effet les termes en $\ln P^\circ$ et $\ln P$ ne s'éliminent que si la cohérence des unités est respectée, c'est-à-dire si la pression standard P est exprimée dans le même système d'unités que celui ayant servi à faire le calcul de S. Comme ce dernier sera en général le système C.G.S., il faut ajouter à jp le terme $\ln C$, où C est le facteur de conversion des unités C.G.S. en l'unité choisie pour la mesure de la pression P.

ANNEXE B

ÉNERGIE DE ZÉRO D'UN SOLIDE DE DEBYE

On sait que la contribution de l'énergie de zéro d'un oscillateur de fréquence ν est $\frac{h\nu}{2}$. Dans un solide de Debye, le nombre dZ d'oscillateurs de fréquence compris entre ν et $\nu + d\nu$ est :

$$dZ = \frac{4\pi V \nu^2 d\nu}{C^3} = 9 \frac{N_o}{\nu_m^3} \nu^2 d\nu$$

avec la définition de ν_m

$$\nu_m \int_o^{\nu_m} dZ = 3 N_o$$

C est, d'autre part, la vitesse du son dans le solide.

La contribution de l'énergie de zéro à l'énergie du solide sera :

$$\int_o^{\nu_m} \frac{h\nu}{2} \cdot \frac{9 N_o}{\nu_m^3} \nu^2 \, d\nu = \frac{9 N_o h}{2 \nu_m^3} \left[\frac{\nu^4}{4} \right]_o^{\nu_m} = \frac{9}{8} N_o h \nu_m$$

En posant $\frac{h \nu_m}{k} = \vartheta$ température de Debye, il vient :

$$E_o = \frac{9}{8} R \vartheta$$

Remarquons que :

$$\nu_m^3 = \frac{9 N_o}{4\pi V} \cdot C^3 \; ; \text{ d'où } \vartheta = K \cdot C$$

Dans un cristal, la vitesse du son varie de façon inversement proportionnelle à la densité, et, en première approximation, les paramètres cristallins ne dépendent pas de la masse des atomes. Donc on aura :

$$\vartheta = \frac{K'}{\sqrt{M}}$$

K' étant une constante, on montre aisément que K' dépend de $\sqrt[6]{V}$ seulement si V est le volume atomique ou moléculaire.

ANNEXE C

COMPARAISON DES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX DE KEESOM ET HAANTJES ET DES NOTRES

Ces auteurs donnent les courbes $\Delta P_T / \Delta 27°K$ en fonction de T. Il est facile, puisque le rapport ne dépend pas de la composition, de calculer la différence de pression de vapeur entre ^{20}Ne et ^{22}Ne estimée par eux à haute température.

De là nous avons calculé la valeur des rapports $\Delta P/P_N$ en prenant, à ces mêmes températures, les valeurs de P_N extraites des courbes de Crommelin pour le néon normal. C'est l'origine des points "Keesom" marqués sur notre diagramme et dont les valeurs sont données ci-dessous :

T°K	$\Delta P/P_N \cdot 10^2$
$27,15_8$	3,773
$24,84_8$	4,362
$24,30_4$	5,599
$23,89_5$	5,742
$23,39_0$	5,823
$22,75_5$	$5,959_6$
$21,91_7$	6,104
$20,87_4$	$7,136_3$
18,644	8,1038

Nous avons également comparé la courbe $P_N = f(T)$ de Crommelin à celle impliquée par les mesures de Keesom.

D'une part la valeur de P_{20} à 27°K adoptée par lui de façon définitive : 73,94 cm de Hg diffère beaucoup de celle qui résulte de nos mesures et de l'adoption de la courbe de Crommelin comme base de l'étalonnage des températures, soit 72,75 cm. Par contre, la première valeur obtenue par lui, 72,6 cm, était en assez bon accord avec la nôtre.

En utilisant ses données et la formule, dont l'établissement est immédiat

$$P_N = \Delta P_T \left\{ \frac{1}{\left(\frac{P_{20}}{P_{22}}\right)_T - 1} + 0,9105 \right\}$$

(P_N étant la tension de vapeur du néon ordinaire qui contient l'équivalent de 91,05 % de ^{20}Ne).

On obtient la table suivante :

T°K	P_N cm Hg Keesom	P_N cm Hg Crommelin
20,00	$2,944_7$	2,955
20,50	$4,144_1$	4,058
21	$5,596_2$	5,545
21,50	$7,395_2$	7,415
22,00	$9,565_2$	9,855
22,50	$12,26_5$	12,530
23,00	$15,64_6$	15,630
23,50	$20,10_2$	19,810
24,00	$25,49_9$	24,886

T°K	P_T cm Hg Keesom	P_T cm Hg Crommelin
24,50	$32,12_6$	31,340
24,70	$35,06_8$	33,78
25,00	$36,79_7$	37,42
25,50	$45,50_1$	44,28
26	$53,60_8$	52,28
26,50	$62,79_3$	62,06
27	$73,22_5$	72,06

On voit que l'écart entre les chiffres des deux colonnes de droite n'est pas suffisant pour que le changement de courbe de calibration de température permette de rapprocher nos valeurs expérimentales de celles de Keesom, ou réciproquement, d'une quantité appréciable.

La façon non systématique dont les déviations se produisent tantôt en plus, tantôt en moins entre les deux ensembles de valeurs nous conduit à conserver celles de Crommelin qui se placent sur une courbe uniforme.

ANNEXE D

CORRECTION DE PRESSION ET DE DIFFÉRENCES DE PRESSIONS DUES A UNE DISTILLATION DE RAYLEIGH DES ÉCHANTILLONS DE NÉON

Soit V_0 le volume (TPN) de gaz initial

V le volume de gaz que l'on trouve dans la phase condensée

$^{20}N_{v_0}$ la fraction atomique du néon 20 dans le volume V_0 initial

$^{20}N_v$ la fraction atomique du néon 20 dans le volume V de gaz condensé.

La pression P mesurée au-dessus de la phase condensée est, en admettant la loi de Raoult :

$$P = P + {}^{20}N\ ({}^{20}P - {}^{22}P)$$

$$P_{observée} - P_{théorique} = ({}^{20}N_v - {}^{20}N_{v_0})\ ({}^{20}P - {}^{22}P)$$

Cas du néon 20 presque pur

$$\left(\frac{N_v}{N_{v_0}}\right)\left(\frac{1 - N_{v_0}}{1 - N_v}\right)^{\alpha} = \left(\frac{V}{V_0}\right)^{\alpha - 1}$$

or $\frac{N_{v_0}}{N_v} \neq 1$

d'où, en première approximation :

$$\left(\frac{1 - N_{v_0}}{1 - N_v}\right) = \left(\frac{V}{V_0}\right)^{\frac{\alpha - 1}{\alpha}}$$

$$N_v - N_{v_0} \neq (1 - N_0)\left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{\alpha - 1}{\alpha}} - 1\right]$$

La correction à effectuer sera, sur la pression :

$$(1 - N_0)\ (\alpha - 1)\ ({}^{20}P - {}^{22}P) \ln \frac{V_0}{V}$$

or dans notre cas $(1 - N_0) = 0,001$.

Comme la différence de pression mesurée entre cet échantillon et l'échantillon de néon enrichi en ^{22}Ne est $0,7\ .\ ({}^{20}P - {}^{22}P)$, au maximum l'erreur relative commise sera :

$$\frac{1}{0,7} \cdot \frac{1}{1\,000} \cdot (\alpha - 1) \cdot \ln \frac{V_0}{V}$$

or $\frac{V_0}{V}$ ne peut devenir important que pour $\alpha - 1$ petit

même si $\frac{V_0}{V} = 100$ et $\alpha - 1 = \frac{2 \text{ à } 5}{100}$ l'erreur de mesure causée par cet échantillon est négligeable. Nous n'y reviendrons pas.

Cas du néon ordinaire

Traité comme un mélange binaire dont la teneur initiale en néon 20 est $N_{V_0} = 91,05$, la formule de Rayleigh s'écrit :

$$\left(\frac{N_v}{0,9105}\right)\left(\frac{0,0895}{1 - N_v}\right)^{\alpha} = \left(\frac{V}{V_0}\right)^{\alpha - 1}$$

Cas du néon enrichi en néon 22

On écrit de même :

$$\left(\frac{N_v}{0,2745}\right)\left(\frac{0,7255}{1 - N_v}\right)^{\alpha} = \left(\frac{V}{V_0}\right)^{\alpha - 1}$$

Le néon ordinaire servant de thermomètre nous allons chercher la condition à remplir pour que l'erreur sur la pression mesurée reste toujours inférieure à celle qui nécessiterait une correction de température de 1/100 de °K.

Dans toute l'étendue de nos mesures $\frac{dP}{dT}$ reste supérieur, ou de l'ordre de 10 fois $^{20}P - {}^{22}P$.

Donc il suffit que $P_{observée} - P_{théorique}$ reste très inférieur à $\frac{^{20}P - {}^{22}P}{10}$ pour que la condition soit remplie.

Il faut donc que $^{20}N_v - {}^{20}N_{V_0}$ reste < 0,1.

Il est facile de voir que tant que $\frac{V}{V_0}$ reste > $\frac{1}{1\,000}$ ce qui sera toujours réalisé, la condition cherchée sera réalisée et aucune erreur, appréciable sur la mesure de la température ne peut se produire.

Cherchons enfin la condition pour que l'erreur sur la mesure de pression du néon enrichi en ^{22}Ne soit inférieure à 1/100 de la différence de pression mesurée entre cet échantillon et l'échantillon riche en néon 20. Cette différence est 0,7 ($^{20}P - {}^{22}P$).

Il faut donc : $$^{20}N_v = {}^{20}N_{V_0}\ \frac{0,7}{100}$$

Cela entraine :

$$\left(\frac{V}{V_0}\right)^{\alpha - 1}\ \left(\frac{2675}{2745}\right) \cdot \left(\frac{7255}{7325}\right)^{\alpha} \qquad (1)$$

On est obligé de tenir compte de la variation de α avec la température.

Pour calculer $\frac{V}{V_0}$ appelons v le volume, ramené à température ordinaire de la ligne à gaz. Nous avons estimé (chapitre appareillage) ce volume à 112 cm^3. La quantité V_0 de gaz riche en ^{22}Ne introduite dans l'appareil était de 375 cm^3.

$$\frac{V}{V_0} = 1 - \frac{Pv}{V_0}$$

est alors une relation évidente.

Les valeurs suivantes, calculées pour quelques valeurs discrètes de T montrent comme évolue avec la température, α, P et les $\frac{V}{V_0}$ réels et observés et combien $\frac{V}{V_0}$ observé décroit plus vite que sa limite inférieure. A la limite extrême de température atteinte l'erreur, suivant nos données, devrait atteindre 1 %.

Remarquons qu'en fait l'imprécision qui entoure le calcul de v et l'approximation du calcul font que nos points pris aux plus hautes températures n'ont peut-être pas exactement la précision indiquée et qu'en tout état de cause il eut été aléatoire, avec la quantité limitée d'échantillon dont nous disposions de vouloir pousser plus haut en température les expériences.

T	P en atm.	α	$\frac{V}{V_0}$ limite	$\frac{V}{V_0}$ observé
26	0,66	1,04	0,487	
27,25	1	1,038		0,7
30	2,2	1,03	0,30	0,325

ANNEXE E

CALCUL COMPLET D'UN POINT
POINT 72-9 DU 12 DÉCEMBRE 1958

I - Données expérimentales.

	Manomètre à mercure				Manomètre à huile	
	Gauche		Droite		Gauche	Droite
Lectures	Haut	Bas	Haut	Bas		
en mm	294,47	292,88	570,43	568,99	312,20	478,63

Calcul de T

a) corrections de ménisque sur le manomètre à mercure (*)
fait passer la différence lue de P = 275,96 mm à P' = 275,936

b) corrections de température et de g P'' = 274,808
(température prise égale à 20°C g = 980,267)

c) température lue sur les courbes T = $24,21_4$ °K

d) $1\,000/T^2$ = $1,706_2$

Calcul de ΔP

a) ΔP provisoire 166,43 mm Huile

b) correction pour l'asymétrie de l'appareil $\Delta P' = 166,32_3$

c) conversion en mm de mercure internationaux $\Delta P'' = 11,47_1$

d) $\frac{\Delta P}{P}$ expérimental = $0,0417_4$

e) $P_{20} - P_{22} = \frac{\Delta P}{P} . P'' . \frac{100}{72,45} = 15,83_3$

f) $P_{20} = P'' + \frac{8,95}{100}(P_{20} - P_{22}) = 274,80 + 1,4170 = 276,225$

g) $P_{22} = P_{20} - (P_{20} - P_{22}) = 276,225 - 15,833 = 260,392$

(*) Corrections de dépressions capillaires

hauteur du ménisque	0,8 mm	1 mm	1,2 mm	1,4 mm	1,6 mm	1,8 mm
corrections à ajouter à la lecture du niveau	0,18	0,24	0,29	0,35	0,39	0,45

ANNEXE F

INFLUENCE DU CHANGEMENT DE LA VALEUR DE LA TEMPÉRATURE DU ZÉRO ABSOLU SUR LES TEMPÉRATURES DONNÉES DANS LA LITTÉRATURE

La mesure des températures absolues est faite dans les expériences ayant servi à déterminer les tensions de vapeur du néon ordinaire (*) par l'intermédiaire de thermomètres à résistance de platine.

Ces thermomètres ont eux-mêmes été calibrés par rapport à des thermomètres à gaz. Si la calibration thermomètre à gaz - thermomètre à résistance peut être bonne à quelques millièmes de degrès, la comparaison thermomètre à gaz - échelle thermodynamique est difficile à réaliser à mieux que $0,02°K$ (**).

De plus, un changement de la valeur de la température thermodynamique du point triple de l'eau, T_o, conduit à un changement de l'ensemble des températures, et les nouvelles températures absolues, T', s'expriment par rapport aux anciennes, T, par la formule :

$$T' - T = T \times \frac{T'_o - T_o}{T'_o}$$

Dans le domaine où nous avons travaillé, les valeurs de $\frac{T}{T'_o}$ sont inférieures où à peine égales à $\frac{1}{10}$ et la translation de la valeur de la température du point triple de l'eau $T'_o - T_o = 0,07°K$, survenue entre les expériences de Crommelin et Gibson en 1927 et celles de Otto et Henning en 1936, modifie à peine de $0,01°K$ les valeurs des températures absolues.

Comme il se trouve que, par suite peut-être d'heureuses erreurs de calibration des thermomètres primaires, les valeurs données par ces différents auteurs pour les valeurs de la température absolue du point triple du néon ordinaire coïncident à $0,01°K$ près, nous n'avons cru devoir appliquer aucune correction à leurs résultats numériques respectifs.

(*) Loc-cit.

(**) Voir par exemple "Temperature - Its measurements and control" Reinhold (1941).

ANNEXE G

COMPATIBILITÉ DES PARAMÈTRES DES POTENTIELS ET DE ϑ.

1/ Lennard Jones a calculé [67] l'énergie potentielle de cristaux dont les atomes sont liés par des forces dérivant de potentiels intermoléculaires de la forme (I, 39).

$$U = \frac{A}{r^n} - \frac{B}{r^6}$$

si r_s est la distance entre plus proches voisins, on obtient, pour un cristal cubique à faces centrées :

$$U_0 = Cn \frac{A}{r_s^n} - C_6 \frac{B}{r_s^6} , \qquad (G,I)$$

les Cn étant donnés par la tableau I.

Tableau G,I

	n = 6	n = 9	n = 10	n = 12	n = 14
C_n	14,45392	12,49255	12,31125	12,13188	12,05899

Notons que U se met souvent aussi sous la forme proposée par De Boer :

$$U = 4\varepsilon N . \frac{1}{2} \left((\frac{\sigma}{r})^n - (\frac{\sigma}{r})^6 \right)$$

qui est celle que nous utiliserons pour nos calculs.

Nous avons appliqué la formule (IV, 2) et calculé ϑ pour différentes valeurs de U_0 obtenues à partir de G,I et des potentiels les plus employés. Le tableau G,II donne les résultats.

On prend L_0 = 450 calories.

Les r viennent des publications originales lorsque, ce ne sont pas 3,21 Å ou 3,13 Å valeurs expérimentales que nous avons introduites a priori.

Donc les valeurs de r_s adoptées dans le tableau G,II ne sont pas nécessairement l'abscisse r_m du minimum de la courbe de potentiel.

Pour les potentiels en $2\varepsilon \left\{ C_n(\frac{\sigma}{r})^n - C_6(\frac{\sigma}{r})^6 \right\}$

ce minimum est atteint pour r_m = 1,092 σ pour n = 12

et pour r_m = 1,056 σ pour n = 14.

Mais comme il reste une certaine énergie cinétique de zéro, la distance minimum r_s correspond à la distance moyenne pendant les oscillations et est en général, en raison de l'assymétrie de la courbe potentielle, un peu supérieure à r_m. Donc les valeurs que nous "essayons" dans le tableau II sont un peu supérieures à celles données par les relations précédentes ou qui seraient tirées du tableau III.

La valeur de ϑ calculée par nous 60 diffère beaucoup de celle évaluée par Bernardes pour le même potentiel : 73 [15]. Cela tient à la correction quantique de l'énergie potentielle de zéro qui est très grande dans son calcul. Elle est moindre dans celui de Johns. L'énergie de zéro correspond au minimum de la

somme des énergies quantiques, classiques, cinétiques. Bernardes trouve alors une chaleur de sublimation de 420 calories seulement. Les 30 calories d'écart expliquent les 13° d'écart sur ϑ.

Tableau G,II

Potentiel

ε en 10^{-16}	σ en Å	r_s Å	n	Réf.	$-U_0$ calories	$+\frac{9}{8}R\vartheta$	ϑ
35,07	3,326	3,806	9	(58)	275,0		
49,28	2,789	3,21	12	(57) (19)	563	113	50,5
		3,13			595	145	64,5
49,15	2,749	3,21	12		539	89	
		3,13			576,9	127	56,7
48,18	2,78	3,21	12	(19)	546	96	45
		3,13			578	128	57
50,26	2,78	3,21	12		570	120	53,5
		3,13			603	153	68,4
50	2,74	3,13	12	(15)	585	135	60
48,82	2,74	3,21	12	(3) (55)	530,6	80	
		3,13			568,8	128,8	57,6
42,068	2,8365	3,21	14	(61)	584	134	60
		3,13			611	161	71
43,56	2,8329	3,21	14	(4)	593	143	64
		3,13			622	172	77

Notons que London a calculé indépendamment les effets isotopiques de volume [6].

Nous avons appliqué la condition de compatibilité en calculant r_s par la formule (IV,6).

Tableau G,III : r_s

	n = 10	n = 12	n = 14
ϑ = 60	$3,72_8$	4,084	$4,41_1$
ϑ = 75	$3,06_7$	3,359	$3,68_6$

Le tableau G.III montre dans quelles régions se trouve la compatibilité entre les différentes grandeurs du tableau G,II.

On voit que, dans un calcul entièrement classique, il faudrait utiliser des valeurs de n peu inférieures à 12 pour obtenir des ϑ compris entre 60 et 75, avec des distances à l'équilibre de l'ordre de 3,2.

Nous n'avons pas tenté le raccord des fonctions potentielles utilisées avec les propriétés thermodynamiques du néon gazeux [68] [70].

ANNEXE H

REMARQUE

La formule donnant l'entropie de la vapeur dans l'état standard est :

$$S^0_T - S_0 = \int_0^T Cp \text{ cond } d \ln T + \frac{LT}{T} + R \ln \frac{P}{P^0}$$

Si P est la pression de vapeur à la température T

P_0 est la pression de vapeur standard

d'où

$$\ln \frac{P}{P_0} = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT}$$

Si ΔS^0 est la différence d'entropie entre l'état solide et l'état vapeur standard,
ΔH^0 est la différence correspondante des enthalpies.

Si l'on prend, en atmosphères le même état de référence $P^0 = 1$, il vient pour deux vapeurs isotopiques :

$$\frac{P_1}{P_2} = \exp \frac{\left[\Delta S_1^0 - \Delta S_2^0\right]}{R} \exp -\left[\frac{\Delta H_1^0 - \Delta H_2^0}{RT}\right]$$

ce qui est la formule [43] de Urey et Teal [71].

Comme $\Delta S_1^0 - \Delta S_2^0$ et $\Delta H_1^0 - \Delta H_2^0$ seront très sensiblement des constantes de même signe, cette formule montre qu'il doit exister une température pour laquelle $\frac{P_1}{P_2} = 1$ c'est-à-dire pour laquelle il y a inversion du sens de l'effet isotopique. On retrouve les conclusions du chapitre I.

Mais, cette température peut être en dehors des limites accessibles à l'expérience, par exemple négative ou supérieure à la température critique comme c'est le cas ici d'après la figure 25.

BIBLIOGRAPHIE

[1] W.H. KEESOM, J. HAANTJES - Physica 2 p. 986 (1935).

[2] W.H. KEESOM, J. HAANTJES - Physica 2 p. 981 (1935).

[3] J. DE BOER - Physica XIV p. 139 (1948).

[4] T.F. JOHNS - Phil. Mag 3 p. 229 (1958).

[5] K. CLUSIUS, K. SCHLEICH - Deuxième conférence pour l'utilisation de l'énergie atomique à des fins pacifiques. Conférence P/255 (1958).

[6] G.H. DEVYATYKH - Journal de Chimie Physique (URSS) XXXI p. 1445 (1957).

[7] W. GROTH, M. IHLE, A. MURRENHOFF - Angewandte Chemie 68 p. 644 (1956).

[8] K. CLUSIUS, M. MEYER - Helvetica Chemica Acta XXXVI 7 p. 2045-2055 (1953).

[9] P. BAERTSCHI, W. KUHN - Helvetica Chemica Acta XL 4 p. 1084-1103 (1957).

[10] FIESCHI et BOATO-Nuovo Cimento - Suppl. AL Vol XI série X n° 3 p. 349 et 444 (1959).

[11] F.A. LINDEMANN - Phil Mag 38 p. 173 (1919).

[12] Tables de LANDOLT BÖRNSTEIN par exemple.

[13] J.H. HENKEL - J. Chem. Phys. 23 681 (1955).

[14] J.H. HENKEL - Thèse (1954) citée dans (13).

[15] NEWTON BERNARDES - Phys. Rev. 112 p. 1534 (1958).

[16] D.G. HENSHAW - Phys. Rev. 111 p. 1470 (1958).

[17] T.F. JOHNS - A.E.R.E. F/R. p. 2166 (1957).

[18] W. GROTH, H. IHLE, A. MURRENHOFF, Z. NATURFORSCHUNG - 9a 805 (1954).

[19] J.M. COREMANS et coll. - Physica XXIV p. 557-576 (1958).

[20] W.F. GIAUQUE, C.J. EGAN - J. Chem. Phys. 5 p. 45 (1937).

[21] H.L. JOHNSTON et coll. - J. Am. Chem. Soc 72 3933 (1950).

[22] E.L. PARE, L. PIERCE, K.S. DENNIS - Rev. Sci Instr. 26 I, 20 (1955).

[23] C.A. CROMMELIN, R.O. GIBSON - Proc. Acad. Amsterdam 30 364 (1927) et communication 185 a du Laboratoire Kammerlingh Onnes à Leide Vol. 17 p. 17-20 (1924-28).

[24] F. HENNING, J. OTTO - Physikalische Zeitschrift 37, 18 p. 633-41 (1936).

[25] H.L. JOHNSTON et coll. - J. Am. Chem. Soc 72 4733 (1950).

[26] D.H. WENZEL - N.B.S. report 5046 et T.I.D. 4500.

[27] Sophus WEBER, W.H. KEESOM, G. SCHMIDT - Rapports et communication n° 6 du 7ème Congrès International du Froid - La Haye - Amsterdam 1936, et communication 246 a du laboratoire Kammerlingh Onnes à Leyde (1936).

[28] R.F. BROWN, A.C. ROSE INNES - Journ. Sci. Inst 33 420 (1956).

[29] R.W. HILL - Journ. Sci. Inst. 30 331 (1953).

[30] R.B. JACOBS, R.J. RICHARDS - Rev. Sci Inst. 28 291 (1957).

[31] R. BERMAN - Phil. Mag. 42 642 (1951).

[32] H.G. EAST et H. KUHN - J.S.I. 23 p. 185 (1946).

[33] cf. par exemple CAWOOD H., PATTERSON H.S. - Trans. Farad. Soc. 29, P. 514 (1933).

[34] M.P. FREEMAN - R.S.I. 28, p. 60 (1957).

[35] G.H. ZIESING - Austral J. Phys. 6, 86 (1953).

[36] H. KAMMERLING ONNES et C.A. CROMMELIN - Com. 147 du Kammerlingh Onnes Laboratorium (Leyde).
P.G. GATH et H. KAMMERLING ONNES - Comm. 152 b.

[37] Cours de Génie Atomique du C.E.A.

[38] DUSHMAN - Technique du Vide Wiley (1949).

[39] W.E. KELLER - Communication privée.

[40] Voir HILDEBRAND et SCOTT - Solubilities of non electrolytes - Reinhold.

[41] J. BIGELEISEN - Communication privée.

[42] C.A. CROMMELIN - Communication 162 C du Laboratoire Kammerlingh Onnes à Leide (1923).

[43] cf. par exemple M. INGHRAM Mass Spectrometry - Chicago Press (1950).

[44] A.O. NIER - Phys. Rev. 79 n° 3 p. 450-54 (1950).

[45] A.O. NIER - Phys. Rev. 77 n° 6 p. 789-793 (1950).

[46] A.O. NIER - Phys. Rev. 102 p. 1076 (1956).

[47] cf. M.W. WOLLEY, R.B. SCOTT, F.G. BRICKWEDDE - J. Research N.B.S. 41 379 (1948).

[48] Temperature, its measurements and control - Reinhold (1941).

[49] K.M. SANCIER, W. RICHESON - Rev. Sci Inst. 27 134 (1956).

[50] J. REITZEL, I. SIMON, J.A. WOLKER - Rev. Sci. Inst. 28 828 (1957).

[51] Eugène BLOCH - Théorie Cinétique des gaz p. 134-135 - A. Colin (1921).

[52] K. CLUSIUS - J. Phys. Chem. B. 4, p. 1 (1929).

[53] K. CLUSIUS - J. Phys. Chem. B. 31, p. 459 (1936).

[54] LAVOISIER - Traité élémentaire de Chimie - 2ème Edition - Introduction du tome second (1793).

[55] FOWLER et GUGGENHEIM - Statistical Mechanics - Cambridge (1956) (2ème édition).

[56] T. KIHARA et S. KOBA - J. Phys. Soc - Japan 7, 348 (1952).

[57] HIRCHFELDER, CURTIS et BIRD - Molecular Theory of gases and liquids - Wiley (1954).

[58] G.A. NICHOLSON, W.G. SCHNEIDER - Can. Journ. of Chemistry - 33 p. 589 (1955).

[59] MOELWYN HUGHES - Physical Chemistry - Pergamon (1957).

[60] H. EYRING - TAIKYE REE - NISHIO HIRAI - Proc. Nat. Acad. Sci. 44, 683 (1958).

[61] ZUCKER I.J. - J. Chem. Phys. 25 p. 915 (1956).

[62] STEWART J.W. - J. Phys. Chem. Solids - Pergamon Press (1956) T. I p. 146-58.

[63] G. KANE - J. Chem. Phys. 7 603 (1939).

[64] G. BOATO, G. SCOLES, M.E. VALLAURI - Nuovo Cimento XIV n° 4 p. 735-747 (1959).

[65] J.E. LENNARD JONES - A.E. INGHAM Proc. Roy. Soc. London A. 107 (636) - (1925).

[66] G.K. HORTON, H. SCHIFF - Canadian Journal of Physics - 36 p. 1127 (1958).

[67] H. LONDON - Z. Phys. Chem. Neue folge B 16 p. 302 (1958).

[68] E.F. YENDALL - Proceedings of the 1958 Cryogenic Engineering Conference University of Colorado p. 47 (1959) Thermodynamic properties of Neon.

[69] G.A. ALERS, J.R. NEIGHBOURS - Rev. Modern Physics - 31 p. 675 (1959).

[70] T. BALNECAS, E. GARCIA RODEJA - Anales de Fisica y Quimica - p. 485 (1956).

[71] H.C. UREY, G.K. TEAL - Review of Modern Physics, 7, p. 34 (1935).

[72] K. CLUSIUS, H. MEYER - Helvetica Chemica Acta - XXXVI - p. 2045-2055 (1953).

[73] R.B. NEWMANN - Thèse (Bristol 1954).

[74] PRIGOGINE - The molecular theory of solutions (1957).

[75] SOMMERS H.S. - Rev. Sci. Inst. 25 793 (1954).

[76] K. CLUSIUS - Z.Physikalische Chemie B. 31 p. 459 (1936).

[77] K. CLUSIUS, P. FLUBACHER, U. PIESBERGEN, K. SCHLEICH, A. SPERANDIO - Z. f. Naturforschung 15 a. 1 p. 1-9 (1960).

TABLE DES MATIÈRES

Pages

INTRODUCTION 5

CHAPITRE I - Calcul des différences de tensions de vapeur entre les isotopes 7

CHAPITRE II - Dispositions expérimentales 13

CHAPITRE III - Conduite des expériences - Précision des résultats 51

CHAPITRE IV - Résultats expérimentaux - Comparaison avec les expériences antérieures 69

ANNEXES : A - Calcul de la constante d'intégration jp 93

B - Energie de zéro d'un solide de Debaye 95

C - Comparaison des résultats expérimentaux de Keesom et des nôtres 96

D - Corrections de pression dues à une distillation de Rayleigh 98

E - Calcul complet d'un point 101

F - Influence du changement de la valeur de la température du zéro absolu 102

G - Compatibilité des paramètres des potentiels et de θ 103

H - Remarque 105

BIBLIOGRAPHIE 106

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

AGE ET ORIGINE DES ICEBERGS DU GROENLAND

Vu et approuvé :
Paris, le 17 mars 1960
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
J. PERES

Vu
et Permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie
de Paris,
J. SARRAILH

IMP. LOUIS-JEAN – GAP
Depôt légal n°227-1960